

SÉRIE A, N° 1428

N° D'ORDRE :

2292

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre PINGAULT

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CÉMENTITE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **22 JUL 1933** Juillet 1933 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN *Président.*

P. JOB.....
CH. FABRY..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1428

N° D'ORDRE :

2292

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre PINGAULT

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CÉMENTITE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1933 devant la Commission d'examen**

MM. G. URBAIN *Président.*

P. JOB..... } *Examineurs.*
CH. FABRY..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY...	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
E. ESCLANGON...	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM...	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.
G. RIBAUD.....	Hautes températures.
E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)
A. GUILLET.....	Physique.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.
H. MOUTON.....	Chimie physique.
L. DUNOYER...	Optique appliquée.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.
E. DARMOIS.....	Physique.
G. BRUHAT.....	Physique.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)
L. JOLEAUD...	Paléontologie.
M. FRECHET...	Calcul des probab. et phys. math.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.
FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.
FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
PRENANT.....	Zoologie.
P. JOB.....	Chimie générale.
CHRETIEN.....	Optique appliquée.
G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
PERES.....	Mécan. des fluides.
LAUGIER.....	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MONSIEUR GEORGES CHARPY
Membre de l'Institut.
Professeur à l'École Polytechnique.

*Témoignage de profonde reconnaissance
et de respectueux dévouement.*



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CÉMENTITE

PAR PIERRE PINGAULT

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

De tout temps les alliages de fer et de carbone ont attiré tout spécialement l'attention des chimistes par suite surtout de leur extrême importance pratique. Ils comprennent en effet les fers, les fontes et les aciers, c'est-à-dire la totalité des produits sidérurgiques, et l'énorme développement pris par l'industrie moderne est en partie dû aux innombrables recherches entreprises à leur sujet.

Cependant ce n'est pas sans de très grandes difficultés que leur étude a pu progresser entraînant à sa suite les brillantes applications qui ont marqué la fin du XIX^e siècle. Ces difficultés sont de divers ordres ; tout d'abord les très hautes températures, auxquelles réagissent les différents constituants de ces alliages, ont été pendant longtemps difficilement atteintes dans les laboratoires, et, à ces températures élevées, la rapidité avec laquelle les différents corps solides ou gazeux, en contact avec les produits étudiés, entrent en réaction, est une cause importante de présence d'impuretés. De plus, la quantité de ces impuretés est accrue par le fait

même que l'on opère généralement au laboratoire sur des produits ayant déjà subi eux-mêmes un certain nombre de transformations industrielles et, par suite, rarement purs.

D'autre part, la complexité des alliages fer-carbone est encore augmentée par suite du polymorphisme de leurs constituants et par le fait qu'un certain nombre de transformations se produisent au-dessous de la température de solidification, c'est-à-dire dans une zone où les résistances passives et le facteur temps prennent une importance primordiale.

Pour ces diverses raisons, si les recherches sur ce sujet ont été poursuivies sans interruption depuis Réaumur jusqu'à nos jours, les résultats n'en ont pas toujours été concordants et n'ont pas encore permis d'obtenir une solution complète de l'ensemble du problème.

Ceci s'est produit, en particulier, dans le cas des composés binaires fer-carbone. Suivant les conceptions théoriques du moment, suivant aussi les méthodes pratiques employées, les divers expérimentateurs ont isolé, ou cru isoler, et étudié un très grand nombre de composés différents, s'étageant entre les deux formules : Fe^{24}C et FeC^4 .

Les différentes méthodes employées pour l'étude de ces composés fer-carbone relèvent toutes de deux techniques fondamentales ; les unes d'ordre métallographique ou indirect, consistent à identifier les composés définis et à les étudier au sein même de produits industriels courants, au moyen de procédés physiques divers tels que l'étude des propriétés thermiques, électriques ou dilatométriques, l'étude microscopique directe, etc... Les autres d'ordre purement chimique ont pour but l'isolement matériel du composé défini et son étude complète au laboratoire.

Dans le premier ordre d'idées, je rappellerai les travaux célèbres de Troost et Hautefeuille, Roberts-Austen, Le Chatellier (et ses élèves), Osmond, Curie, Charpy etc... qui ont permis de se rendre compte de la constitution des divers

alliages industriels, et de coordonner, dans un ensemble logique, les résultats pratiques obtenus. C'est d'ailleurs grâce à cet ensemble que l'on peut concevoir, à l'heure actuelle, comme seul composé nettement défini, le carbure de fer ayant pour formule Fe^3C ou *Cémentite*.

Dans le deuxième ordre de recherches, les travaux sont, là-encore, nombreux, et n'ont pas toujours été concordants.

La première étude sur la question semble avoir été due à Berthier ⁽¹⁾ qui, au cours de ses recherches sur le dosage du carbone dans les fers et les aciers, avait remarqué que, lors de l'attaque incomplète du métal par l'iode ou par le brome, il reste comme résidu de l'attaque un composé carboné ayant sensiblement comme formule FeC . Il faut attendre ensuite 1885 pour voir cette question reprise par F. Abel ⁽²⁾. Le réactif d'attaque est le mélange sulfochromique froid et les précautions sont multipliées pour éviter toute décomposition du résidu. Le composé ainsi isolé titrait environ 7 o/o de carbone; ce qui conduit à lui attribuer pour formule Fe^3C .

Un nouveau mode de dissolution des alliages ferreux a été ensuite proposé par Arnold et Read ⁽³⁾ qui employaient à cet effet un courant électrique faible. Le résidu obtenu avait, là encore, sensiblement pour formule Fe^3C , mais le soin apporté à la dissolution leur permettait de recueillir la presque totalité des carbures figurant dans l'alliage sous forme de grains microscopiques formant une poudre grise extrêmement fine, et de cristaux plus ou moins développés. Ils signalent cependant qu'il est impossible de recueillir, sous forme de carbure tout le carbone contenu dans le métal, et que cette perte est variable avec l'état du métal. Dans des recherches ultérieures (voir principalement Arnold

⁽¹⁾ *Ann. Min.*, 1833.

⁽²⁾ *Proc. Inst. Mechan. Engin.*, 56 (1883) et 36 (1885).

⁽³⁾ *J. Chem. Soc.*, 65 (1894), 788.

et William)⁽¹⁾, Arnold conclut également à l'existence d'un composé ayant pour formule Fe^{24}C , constituant les aciers eutectoïdes entièrement trempés.

Peu de temps après, Mylius, Forster et Schœne⁽²⁾ reprenaient entièrement cette étude de la dissolution des alliages métalliques et de la comparaison des différentes méthodes de préparation des carbures de fer, et des résultats obtenus concluait à l'existence d'un carbure unique ayant pour formule Fe^3C .

C'est ce même carbure que Moissan⁽³⁾ a isolé, lui aussi, des culots de fontes très carburées préparés en vue de la synthèse du diamant. Moissan recommande pour sa préparation facile à l'état de pureté l'emploi comme métal de départ de fontes très pures contenant de 3 à 4 o/o de carbone, préparées au four électrique et trempées à partir de leur température de préparation. Cette basse teneur en carbone, par rapport à celle qu'il est possible d'atteindre au four électrique, jointe à la pureté du métal et à l'énergie de la trempe, permettait d'éviter totalement la présence de graphite. En dissolvant ces culots en suivant l'une des méthodes indiquées précédemment, Moissan obtenait une masse formée de carbure de fer, de carbures d'hydrogène et de carbone amorphe, du graphite ne devant pas, d'après lui, se former au cours de ces attaques. Il purifiait alors cette masse par l'acide azotique fumant à froid, en présence ou non de chlorate de potasse, ou par l'acide chromique à 10 o/o à l'ébullition. Au bout de deux heures, tous les composés autres que le carbure de fer étaient passés à l'état soluble, et, par suite, éliminés.

Moissan donne quelques propriétés de cette cémentite, et

(1) *J. Iron Steel Inst.*, 55 (1899), 107 et 61 (1902), 120.

(2) *Ber. Chem. Gesell.*, 29 (1896), 2991 et *Z. Anorg. Chem.*, 13 (1897), 38.

(3) *C. R.*, 124 (1897), 716.

signale, en outre, l'existence, dans certains cas très particuliers, de carbures plus complexes et de composition assez variable.

Cette idée de carbures complexes fut reprise également par Campbell ⁽¹⁾ qui, tout en reconnaissant la cémentite comme seul carbure de fer bien défini, demande qu'on lui impose comme formule Fe^{3n}C^n , la variation de n permettant d'expliquer simplement le dégagement des divers carbures d'hydrogène au cours des attaques par les acides.

Jusqu'alors, le carbure de fer, préparé en suivant ces différentes méthodes, avait toujours été obtenu par voie d'analyse, c'est-à-dire en isolant du sein d'un complexe métallique, le composé cherché.

Au contraire, la préparation de la cémentite pure proposée par Charpy ⁽²⁾, relevait de la voie synthétique, c'est-à-dire permettait d'obtenir la cémentite, sinon à partir de ses éléments, tout au moins à partir du fer et d'un composé riche en carbone. Charpy indiquait, en effet, que la carburation du fer par divers composés carbonés à des températures de 600° à 650° , le transformait intégralement en carbure de fer ou cémentite Fe^3C , quand le métal était pris sous forme de limaille, et l'action carburante suffisamment prolongée.

Dans des notes ultérieures, il précisait d'ailleurs que, sur des pièces massives, il se formait, dans les mêmes conditions, une couche superficielle de cémentite séparée du métal par une zone de transition de très faible épaisseur.

Ce procédé par voie de synthèse fut indirectement repris en 1910 par Armand Gautier et Clausman ⁽³⁾, au cours de leurs recherches sur la synthèse des hydrocarbures. En faisant passer à 600° sur de l'oxyde ferrique un mélange de 3 volumes d'oxyde de carbone pour un volume d'hydrogène, ces expérimentateurs obtiennent un mélange complexe car-

(1) *A. Chem. J.*, **18** (1896), 836 et *Iron Steel Inst.*, **56** (1899), 223.

(2) *C. R.*, **135** (1902), 120 et **136** (1903), 1000.

(3) *C. R.*, **151** (1910), 16 et 355.

boné d'où ils séparent, à l'aimant, deux fractions distinctes. Ces fractions ne contiennent pas de fer libre, d'après l'absence de coloration lors de l'attaque au moyen d'un mélange de chlorure de magnésium et de ferri-cyanure, et la première donne à l'attaque aux acides un dégagement gazeux composé de 10 o/o de méthane et de 90 o/o d'hydrogène ; d'où, pour ce corps, une formule correspondant sensiblement à Fe^{12}C . Pour des raisons analogues, la deuxième fraction aurait pour formule Fe^6C .

Ces résultats, dus vraisemblablement à une analyse incomplète de la masse, furent contestés par Carpenter et Smith ⁽¹⁾ qui, en traitant le fer par l'oxyde de carbone, indiquent la formation de carbure Fe^3C .

Enfin, au cours de ses recherches sur la cémentation, Fry ⁽²⁾ arrive à des résultats analogues, mais sans avoir jamais isolé de cémentite pure. Il fait en outre une distinction entre la diffusion pure du carbone dans le fer, amenant la teneur en carbone de l'acier à celle des cristaux mixtes saturés, et la diffusion par réaction, permettant seule d'atteindre la combinaison chimique la plus riche en carbone. C'est à un résultat tout à fait semblable qu'est arrivé Zingg ⁽³⁾ dans ses recherches sur la diffusion du carbone dans le fer α .

Ainsi, par ces recherches d'ordre purement chimique, employant soit la voie synthétique, soit la voie analytique, aussi bien que par les recherches d'ordre métallographique, il semble bien établi qu'à l'heure actuelle, le seul carbure de fer nettement caractérisé, tant au sein des divers alliages fer-carbone, qu'à l'état isolé, soit la cémentite ayant pour formule Fe^3C .

Cependant, si ce corps est bien connu maintenant, les expérimentateurs l'ayant isolé à l'état pur, en quantité appréciable, sont encore assez rares, et, par suite, tandis que

⁽¹⁾ *J. Iron Steel. Inst.*, (sept. 1918).

⁽²⁾ *Stahl und Eisen*, 43 (1923), 1039.

⁽³⁾ *Stahl und Eisen*, 46 (1926), 776.

certaines de ses propriétés, faciles à mesurer lorsqu'il figure au sein d'alliages métalliques, ont pu être déterminées avec précision, d'autres, qui ne peuvent être étudiées que sur la cémentite libre, ne sont encore connues que d'une façon assez imprécise.

Pour ces diverses raisons, j'ai repris l'étude de la préparation de la cémentite, et de ses principales propriétés.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DE LA CÉMENTITE

Ainsi que nous l'avons vu dans les pages précédentes, les divers procédés mis antérieurement en œuvre pour préparer la cémentite relèvent soit de la séparation de la cémentite de la fonte blanche, soit de la synthèse directe : carburation (ou mieux *carburisation* ⁽¹⁾ pour la distinguer de la cémentation) du fer.

C'est à ce deuxième procédé que je me suis adressé. Le premier présente, en effet, un certain nombre d'inconvénients.

Tout d'abord, on n'obtient ainsi, au prix d'assez grosses difficultés (élimination du carbone, des carbures d'hydrogène, etc...) que de la cémentite en poudre fine, et, comme telle, très facilement altérable au cours de la préparation. La grosseur des grains obtenus est, en effet, au maximum celle des grains de cémentite présents dans la fonte blanche, grains qui, s'ils sont assez gros dans le cas de la cémentite de première consolidation, deviennent beaucoup plus petits dans le cas de la cémentite eutectique et surtout eutectoïde.

De plus, la fonte de départ n'est pas pure, et contient le plus souvent des éléments divers qui peuvent se retrouver dans la cémentite.

Au contraire, en opérant par carburisation du fer, la cémentite peut être obtenue en éléments de grosseur presque illimitée, et dont la pureté ne dépend que de celle du fer de départ.

(1) CHARPY, *C. R.*, 185 (1927), 990.

Parmi les différents ciments possibles, j'ai écarté, dès le début, les ciments solides courants : charbon de bois, etc..., dont la séparation d'avec la cémentite s'avérait trop difficile, et je ne me suis adressé qu'à des ciments gazeux ou solubles dans l'eau et comme tels faciles à éliminer.

Je considérerai successivement la cémentation :

- 1° Par les cyanures alcalins fondus ;
 - 2° Par le méthane ;
 - 3° Par le gaz d'éclairage ;
 - 4° Par l'oxyde de carbone.
-

CHAPITRE PREMIER

CYANURES

1° Préparation de la cémentite pure.

a) *Préparation proprement dite.*

Guidé par quelques observations isolées qui semblaient avoir montré que la cémentite se décomposait par chauffage à 700° environ, avec mise en liberté de graphite, j'ai voulu préparer la cémentite de synthèse à des températures nettement inférieures, soit 600° et 650°.

A ces températures, les cyanures alcalins sont fondus et ne s'oxydent que relativement lentement à l'air. De plus, la pratique courante des cémentations industrielles à hautes températures montrent que l'on se trouve en présence de produits carburants énergiques, et en outre faciles à éliminer par des lavages à l'eau.

Charpy ⁽¹⁾ avait indiqué précédemment qu'il était possible par cette méthode de carburer des échantillons fins d'acier (fils fins, limailles, copeaux, etc...) et que leur teneur en carbone, après avoir crû graduellement en fonction du temps, se fixait aux environs de 6,7 o/o à condition que l'on évitât l'amorçage de la décomposition de la cémentite.

J'ai cependant été conduit très rapidement à abandonner l'emploi du cyanure de potassium ou des mélanges de cyanure de potassium ou de sodium. Le cyanure de potassium fondu

(1) C. R., t. 137 (1903), 120.

donne en effet très facilement, à l'air, des sels grimpants, qui, étant donné d'une part le faible volume des bains fondus mis en œuvre dans un laboratoire, et d'autre part, les très longues durées de cémentation nécessaires, deviennent très rapidement gênants.

L'appareil, très simple (fig. 1) se composait d'un creuset en acier, de 75 mm. de diamètre extérieur, et de 150 mm. de profondeur, chauffé dans un four électrique à résistance. La température du bain, rendue très constante en tous ses points,



Fig. 1.

par la continuelle agitation des sels fondus, était mesurée par un couple thermo-électrique disposé dans un tube en silice protégé par une canne en fer.

Ce couple avait été gradué par l'observation des phénomènes suivants :

Ebullition de l'eau	100°
Ebullition de la naphthaline.	218°
Ebullition du soufre.	445°
Fusion du chlorure de sodium.	800°
Fusion de l'or	1063°

Ce mode de graduation a d'ailleurs été constamment employé pour l'ensemble du travail, en y ajoutant, dans le cas où la mesure des températures plus élevées devenait nécessaire, les deux points ci-après :

Fusion du palladium	1550°
Fusion du platine	1755°

La force électromotrice du couple était mesurée au moyen d'un galvanomètre Depretz-d'Arsonval, et pour les expériences demandant une moins grande précision et de plus longue durée, au moyen d'un millivoltmètre à pivots, ne donnant qu'une approximation de 10^0 environ.

Je m'étais préoccupé, à l'origine, de l'installation sur ce four d'un dispositif de réglage automatique de la température. Mais la pratique m'a bientôt montré que cet appareil était parfaitement inutile dans ce cas particulier. En effet, le four était alimenté par le circuit lumière du réseau dont les variations très faibles et très régulières dans le temps ont permis d'obtenir très facilement un réglage à la main tout à fait suffisant, les variations de températures du four ne dépassant en aucun cas $\pm 10^0$.

L'emploi d'un creuset d'acier présente certains inconvénients. Il s'oxyde à l'air et est, en outre, attaqué par les cyanures. On retrouve alors dans le bain fondu des écailles d'oxyde et une poudre grise composée d'un mélange de carbure et d'oxyde de fer. Il est d'ailleurs assez facile, ainsi que nous le verrons plus loin, de séparer ces impuretés de la cémentite formée. Cependant il est impossible d'employer des creusets de porcelaine ou de silice pour contenir le bain fondu. Ces creusets sont tout d'abord rapidement attaqués par les alcalis contenus dans les cyanures et, en outre, mis hors d'usage dès que l'on laisse refroidir le bain. Les cyanures, en se solidifiant, adhèrent très énergiquement à la silice et à la porcelaine et en arrachent de la surface des écailles très volumineuses. On ne peut pas non plus faire appel à des creusets en nickel pur ou en aciers inoxydables à hautes teneurs en chrome ou en nickel, car ces métaux sont très rapidement rongés par les cyanures alcalins fondus, et c'est pourquoi, après un certain nombre d'essais infructueux, je me suis contenté de l'emploi d'acier ordinaire qui s'est révélé le plus résistant à l'usage.

Le fer mis en œuvre était du fer électrolytique préparé de

la façon suivante : une tôle de fer électrolytique (titrant : $C = 0,03$, $Si = 0,005$, $Mn = \text{traces}$, $S = 0,002$, $P = 0,009$), soigneusement recuite pour la débarrasser de l'hydrogène occlus, était transformée en limaille, à la main, et cette limaille passée au tamis. Je ne gardais que la portion comprise entre les tamis 30 et 200 pour éviter à la fois la présence de gros grains trop longs à cémenter, et celle de poudre fine, susceptible d'être confondue avec celle qui provenait de l'attaque du creuset. Chaque opération portait sur 50 g. de métal.

Le cyanure fut tantôt de l'électro-cément industriel à 75 0/0 de cyanure pur, tantôt du cyanure de sodium à 98-99 0/0. Par suite des longues durées des opérations, le sel s'oxydait et se carbonatait à l'air, et il me fallait le renouveler assez souvent.

L'élément actif du bain était dosé régulièrement par la méthode de Liebig, c'est-à-dire par addition d'une liqueur titrée de nitrate d'argent à la solution du sel alcalinisée par un excès de soude pour éviter toute perte d'acide cyanhydrique libre due à l'hydrolyse, jusqu'à apparition d'un louche permanent.

Au début de l'opération, le cyanure titrait, en général, suivant les cas : 75-76 0/0 $NaCN$ (cas de l'électro-cément) ou 95-96 0/0 $NaCN$ (cas du cyanure pur).

A la fin de l'opération, la poudre était séparée des sels solides par des lavages à l'eau froide, jusqu'à élimination complète des cyanures, puis lavée trois fois à l'alcool à 95°, 3 fois à l'éther anhydre, et séchée dans le vide, en présence d'acide sulfurique.

Le produit obtenu était ensuite séparé des impuretés provenant du creuset par un nouveau tamisage aux tamis 30 et 200 et par un triage magnétique rapide, au moyen d'un aimant permettant de séparer l'oxyde de fer des grains de fer cémentés beaucoup plus magnétiques.

La teneur en carbone de ces grains de fer était alors déter-

minée par combustion dans l'oxygène, fixation dans des tubes à potasse du gaz carbonique formé et pesée de ces tubes.

b) Contrôle de l'opération.

Cependant, afin d'éviter dans des opérations ultérieures la perte de substance par des dosages répétés de carbone, j'ai essayé de contrôler, tout au moins approximativement, par une méthode physique, la teneur en cémentite du fer. Je me suis adressé tout d'abord à la densité. Cette dernière diminue graduellement à mesure que le fer fixe du carbone. Mais une mesure de densité précise est assez délicate, et j'ai préféré employer le magnétisme par une méthode d'arrachement analogue à celle utilisée par Guillaume, au cours de ses recherches sur les aciers au nickel.

L'appareil utilisé se composait essentiellement d'un trébuchet de laboratoire assez sensible ($1/2$ cg.) décalé de 90° sur son socle pour permettre à un de ses plateaux de ne plus être à l'aplomb du socle. Sous ce plateau était fixé un fil fin d'argent de 1 m. de long (diamètre = $1/10^e$ de millimètre) supportant un tube de laiton fermé à son extrémité inférieure. Lorsque le fléau du trébuchet était horizontal et libéré de ses supports, ce tube venait au contact du noyau d'un électro-aimant alimenté sous un voltage constant : en l'espèce 40 volts. La présence d'un aussi long fil d'argent était nécessaire pour que l'action de l'électro-aimant fut sans influence sur l'équilibre du trébuchet.

Après avoir placé dans le tube de laiton 1 g. de limaille à étudier, et réalisé l'équilibre du trébuchet, on lançait le courant dans l'électro-aimant. On cherchait alors le poids à mettre dans l'autre plateau du trébuchet pour arracher le tube de l'électro-aimant. Les mesures pouvaient être facilement réalisées à 0 gr. 1 près.

Ce poids, partant de 7 gr. dans le cas du fer électrolytique pur, diminuait en fonction de la teneur en carbone, comme

le montre la courbe ci-jointe (fig. 2) représentant quelques unes des mesures effectuées pour se fixer aux environs de 4 g. dans le cas de la cémentite pure.

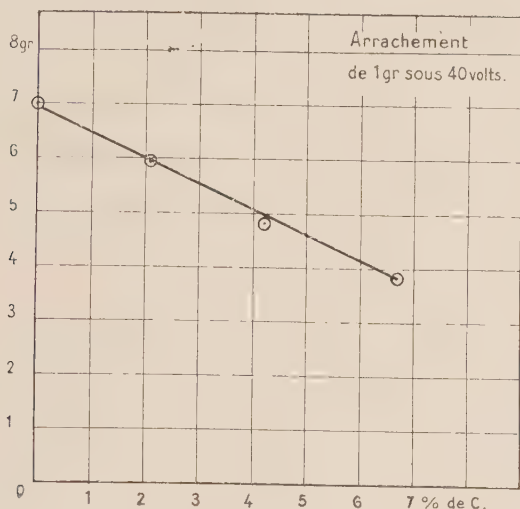


Fig. 2.

c) Résultats.

Dans toutes les opérations entreprises, aussi bien dans le cas des chauffages à des températures inférieures aux points de transformation de l'acier (600° et 650°) que dans le cas des chauffages à des températures supérieures (900° - 920°), la limaille de fer est transformée intégralement en cémentite au bout d'un temps suffisamment long, à condition cependant que la teneur en cyanure du bain ne s'abaisse pas au-dessous d'une certaine valeur.

En effet, suivant les essais, la teneur en carbone de cette poudre varie entre 6,65 et 6,70 o/o, la précision des mesures étant environ de $\pm 0,03$ o/o. (Teneur théorique pour Fe^3C : 6,68 o/o).

D'autre part, ce produit ne contient pas de carbone libre. En effet, j'ai attaqué 1 g. du produit par 100 cc. d'acide azotique ($d = 1,2$) à faible ébullition pendant 2 heures, puis j'ai filtré le liquide sur un creuset de Gooch et lavé le creuset à l'acide azotique très étendu et chaud (jusqu'à disparition de la réaction du fer au sulfocyanure), à l'eau chaude, à la potasse étendue chaude (pour éliminer les carbures d'hydrogène solides formés pendant l'attaque), à l'eau, à l'acide chlorhydrique étendu et enfin à l'eau chaude; j'ai ensuite déterminé, soit par pesée directe du creuset, soit par combustion, le poids de carbone que j'ai toujours trouvé inférieur 0 mg. 5, correspondant à une teneur inférieure à 0,05 o/o.

Par contre, dans le cas où la teneur en cyanure s'abaisse trop (cas des carburisations prolongées sans addition au bain de nouvelles quantités de cyanures purs), il est possible de dépasser cette teneur de 6,68 de carbone total en mettant en liberté du graphite.

Ainsi, au cours de deux expériences menées dans les mêmes conditions à 650°, mais la première en renouvelant complètement le bain fondu toutes les 24 heures, et la deuxième, en ajoutant seulement au bain toutes les 40 heures une petite quantité de cyanure pur, on a obtenu dans le premier cas, au bout de 96 heures un produit titrant 6,70 o/o de carbone total, tandis que dans le deuxième cas, au bout de 80 heures la teneur en carbone était déjà montée à 7,90 o/o. Cette différence peut s'expliquer facilement, ainsi que nous le verrons plus loin, par des carburisations et des oxydations successives.

d) *Aspect de la cémentite.*

Le corps se présente sous l'aspect de grains gris blanc, d'éclat métallique assez terne, très fragiles. Ils sont facilement réduits en poudre au mortier d'agate, en donnant une poudre brun clair.

Dans le cas de fer non complètement transformé, on retrouve dans le mortier le centre des grains sous l'aspect de fer malléable non fragile. Au contraire, lorsque par suite de la décomposition de la cémentite, le produit contient une quantité appréciable de graphite, la poudre obtenue est très noire et, mise en suspension dans du bromoforme, se dépose très lentement tandis que dans le cas de la cémentite pure, le dépôt est presque immédiat et le bromoforme reste très clair. Nous étudierons ultérieurement les principales propriétés de la cémentite.

e) *Vitesse de la carburisation.*

A l'air, le bain de cyanure de sodium fondu s'oxyde très rapidement dans les conditions de l'expérience. Ainsi, par exemple, après 24 heures de chauffage ininterrompu, un bain d'électro-cément industriel titrant au début 76 o/o de NaCN ne contient plus, à la fin de l'opération, que 5 o/o de NaCN, dans le cas d'un traitement opéré à 700°, et des traces très faibles lorsque la température atteint 800°.

Or, ainsi que nous le verrons plus loin, si une faible teneur en cyanure est suffisante pour cimenter de l'acier en pratique industrielle courante, il semble que, dans le cas de la carburisation, on se trouve en présence d'une réaction d'équilibre, semblable à celle qui se produit dans la céméntation au moyen de l'oxyde de carbone et à cause de laquelle le phénomène d'enrichissement en carbone ne se produirait qu'avec des teneurs en cyanures supérieures à 15 ou 20 o/o.

Pour cette raison, et bien qu'au cours des différentes opérations de carburisation, j'aie essayé de maintenir la teneur en cyanure à peu près constante, il est fort difficile de chiffrer d'une manière précise la vitesse de la carburisation sur la limaille mise en œuvre. Cependant, pour des grains de fer compris entre les tamis 30 et 200, la carburisation est complète après un chauffage de 48 heures à 650° (fig. 3).

A température plus basse, à 600° , par exemple, la vitesse diminue et il faut prévoir des temps de chauffe de l'ordre de 80 heures.

A des températures plus élevées, la vitesse de carburisation n'augmente pas très sensiblement, le cyanure se décomposant beaucoup plus vite, et la limaille semblant se prendre en masse au fond du creuset, rendant la diffusion du liquide beaucoup plus lente. Ainsi, après 30 heures à 800° , le fer ne

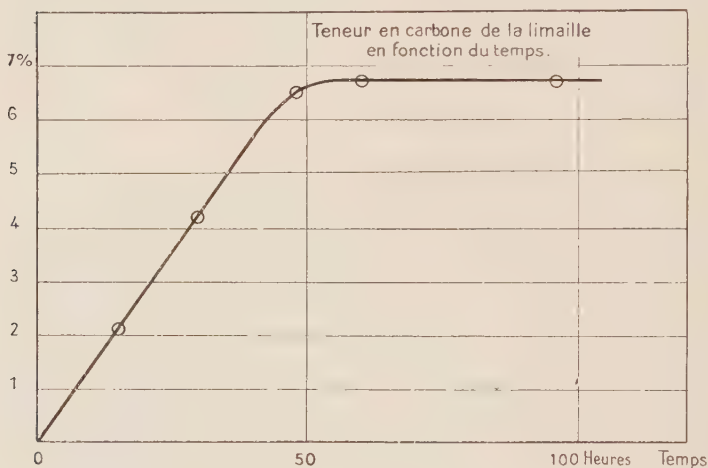


Fig. 3.

contenait encore au cours d'une expérience que 4,2 o/o de carbone, et était intégralement transformé après 50 heures. Cette question de la vitesse de carburisation sera d'ailleurs reprise au cours des essais sur pièces massives.

2^o Mécanisme de la carburisation.

a) Cémentation à l'abri de l'air.

Des essais déjà anciens avaient montré la possibilité de cémenter l'acier au moyen du cyanogène. On pouvait donc

penser que le cyanogène serait l'élément actif de la cémentation et de la carburisation par le cyanure, le fer déplaçant le sodium avec formation de cyanure de fer instable et élimination ultérieure de l'azote. Dans cette hypothèse, on devrait pouvoir, en cémentant ou en carburisant le fer à l'abri de l'action de l'oxygène, observer un dégagement d'azote et la mise en liberté de sodium.

Ce dispositif présenterait en outre l'avantage de supprimer l'oxydation rapide du bain fondu.

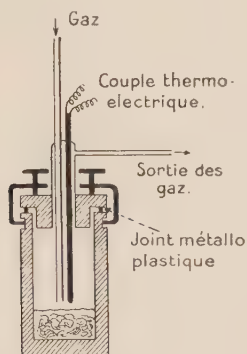


Fig. 4.

Pour ces deux raisons, j'ai tenté d'effectuer la carburisation à l'abri de l'air. L'appareil comprenait un creuset semblable à celui qui m'avait servi antérieurement, mais fermé par un couvercle en acier traversé par la canne thermoélectrique et les deux tubulures d'entrée et de sortie de l'azote destinées au purgeage de l'air (fig. 4). Afin de permettre de laisser refroidir complètement l'appareil avant de l'ouvrir, la canne thermo-électrique ne faisait qu'affleurer la surface du bain fondu. Je me suis assuré, au cours d'expériences préliminaires à blanc, au moyen d'un deuxième couple passé par la tubulure d'arrivée du gaz, que la canne affleurant le bain donnait une température très voisine de

celle du cyanure fondu. La différence de température des deux couples étant de l'ordre de 10^0 .

Dans une première expérience, l'appareil contenait 100 g. d'électro-cément à 76 o/o de cyanure pur et 20 g. de fer électrolytique en limaille.

Il avait été purgé avant chauffage par un abondant courant d'azote purifié par passage sur une colonne de cuivre au rouge, de la potasse en pastilles, et de l'anhydride phosphorique.

Puis, au cours du chauffage, prolongé pendant 48 heures à $600-650^0$, le courant d'azote fut réduit au strict minimum nécessaire pour empêcher toute rentrée d'air provenant des légères variations de température qui peuvent se produire pendant un chauffage aussi prolongé), et pour entraîner dans la tubulure de sortie le sodium qui aurait pu se séparer.

Au début du chauffage, il s'est produit un net dégagement de vapeur d'eau et d'ammoniaque provenant vraisemblablement des impuretés du sel (humidité et sels ammoniacaux provenant de l'hydrolyse du cyanure).

A la fin de l'expérience, après refroidissement complet, la tubulure de sortie des gaz, dont l'extrémité avait été maintenue constamment froide, fut soigneusement examinée. Aucune trace de sodium ne put être décelée. Ce point fut d'ailleurs confirmé par l'immersion totale du couvercle de l'appareil dans de l'eau, immersion qui ne fut suivie d'aucun dégagement gazeux. Le sel titré à ce moment, contenait 77 o/o de NaCN pur, c'est-à-dire était très légèrement plus riche qu'avant l'expérience, fait explicable par suite du départ d'impuretés pendant la calcination.

La limaille de fer, analysée au point de vue teneur en carbone, titrait 0,120 o/o

Des expériences ultérieures confirmèrent ce résultat : cyanure non modifié, pas trace de sodium libre et teneur en carbone très faible, de l'ordre de 0,1 o/o, tandis que dans les mêmes conditions, à l'air, on aurait dû obtenir de 5 à 6 o/o au minimum.

Cependant, il était possible que par suite de l'absence totale d'agitation, le cyanure fondu se soit mal diffusé au travers de la limaille et n'ait produit qu'une carburisation superficielle de la masse.

J'ai repris l'expérience avec des petits tortillons de fil d'acier extra-doux ($C = 0,09$ o/o) d'un diamètre de $6/10^e$ de mm. dans les mêmes conditions, à l'air et en présence d'azote. Les résultats sont comparables, ainsi que l'indique le tableau ci-contre :

Température	A l'air			Azote		
	Temps	C	Cyanure	Temps	C	Cyanure
		o/o	o/o		o/o	o/o
850° . . .	24 h.	3,3	traces	17 h.	0,21	76
700° . . .	24 h.	2,8 ⁽¹⁾	5	44 h.	0,13	76,5

En opérant dans les mêmes conditions, mais en présence de cyanure de sodium à 95 o/o, les résultats, sans être aussi nets, sont tout à fait semblables. J'ai obtenu à 850° : à l'air au bout de 16 h., 1,8 o/o de C et à l'abri de l'air, au bout de 18 h. 0,4 o/o de C.

Etant donné la quasi-impossibilité d'opérer en l'absence d'oxygène : purification incomplète de l'azote pour des expériences d'aussi longue durée, emploi de sels préalablement oxydés : cyanates, carbonates, etc..., ces résultats montrent bien que les cyanures fondus ne carburisent l'acier qu'en milieu oxydant, et que ce seraient seulement les produits de la décomposition par l'air des cyanures qui produiraient cette carburation, le fer étant incapable, seul, de déplacer le sodium du cyanure de sodium ou de le décomposer complètement.

Cependant, l'action de l'oxygène de l'air n'est pas indispensable, ainsi que le montre l'expérience suivante :

(¹) La teneur en carbone indiquée est une teneur moyenne car elle varie légèrement avec les prises d'essais : décollements de la couche carburisée au nettoyage du fil.

b) Action du courant électrique.

Le cyanure fondu étant, comme tous les sels alcalins, un électrolyte, j'ai essayé l'action du courant électrique sur ce sel, en opérant en présence d'électrodes en acier doux. La température du sel fut maintenue entre 600° et 650° pendant toute la durée des expériences. La surface de chaque électrode était d'environ 12 cm². L'intensité totale du courant a varié, suivant les cas, de 0 A. 15 à 7 ampères, soit une densité de courant de 1 à 60 ampères environ par décimètre carré.

Dans tous les cas, quelle que soit la densité du courant, le phénomène étant toutefois nettement plus accentué dans le cas des grosses intensités, on peut noter à la surface du bain, au voisinage de la cathode, le dégagement de petites bulles de gaz brûlant à l'air, avec de petites explosions, et constituées vraisemblablement de vapeurs de sodium, tandis qu'au voisinage de l'anode, se produit un assez fort dégagement d'un gaz moins combustible.

Mais, par contre, la densité de courant influe sur la façon dont se comportent les électrodes.

Avec une densité de courant de l'ordre de 1 ampère, les électrodes n'ont pas varié de volume au bout de 40 heures. Mais tandis que la cathode n'était, pour ainsi dire, pas modifiée, l'anode était très fortement durcie en surface, ce phénomène étant mis facilement en évidence par l'essai à la lime, et par le fait que l'électrode pliée à 90° présentait une surface très profondément criquée. On se trouverait donc en présence d'un phénomène semblable à la carburisation, sauf que la fixation de carbone avait eu lieu à peu près uniquement sur l'anode.

Avec une densité de courant plus forte, 20 ampères par décimètre carré, les électrodes ne sont plus durcies; l'anode est rongée sur toute sa surface, tandis que la cathode, brillante et presque polie, n'est rongée qu'au voisinage de la surface libre du bain liquide.

Afin de pouvoir augmenter encore la densité de courant, j'ai monté les électrodes sur un support coulissant verticalement permettant de les enfoncer dans le bain au fur et à mesure de leur usure et de leur conserver sensiblement une surface active constante.

J'ai alors porté le courant à 60 ampères par décimètre carré; l'anode fut très rapidement rongée, et sa perte de poids atteignit 29 g. au bout de 15 heures, tandis que celle de la cathode ne dépassa pas 2 g. 5.

Par dissolution du cyanure dans l'eau, j'ai pu recueillir, moyennant les précautions habituelles, une trentaine de grammes de poudre provenant de cette dissolution des électrodes.

Cette poudre impalpable, d'une couleur grise tout à fait semblable à celle de la cémentite en poudre fine obtenue par pulvérisation de la limaille, a donné à l'analyse une teneur totale en carbone de 6,05 o/o. De plus, l'attaque classique à l'acide nitrique étendu ne décèle aucune trace de carbone libre.

Sa densité, assez délicate à prendre, étant donnée son extrême finesse, n'est que de 7,005 contre 7,43 pour la cémentite pure. Enfin, je n'ai pu la soumettre à l'essai magnétique cité précédemment, le mode d'essai purement empirique que j'avais employé ne convenant que pour des poudres présentant approximativement la même composition granulométrique.

On serait donc en présence de cémentite détachée de l'anode par suite de sa grande vitesse de formation et légèrement oxydée au cours des lavages, par suite de sa très grande finesse.

Afin de vérifier cette hypothèse, j'ai tenté de réduire cette poudre par l'hydrogène. Le dispositif expérimental fut le suivant :

De l'hydrogène, convenablement purifié par passage sur une colonne de cuivre au rouge et desséché par de la

potasse en morceaux et de l'anhydride phosphorique, passait sur une nacelle en porcelaine contenant environ 1 g. de cette poudre et disposée dans un tube en quartz chauffé au moyen d'un four électrique.

A leur sortie, les gaz traversaient d'abord deux tubes à chlorure de calcium, puis un laveur à potasse et un tube mixte chaux-sodée-chlorure de calcium, les deux premiers tubes ayant pour but de fixer l'eau formée, et les deux derniers, le gaz carbonique qui pourrait éventuellement prendre naissance par action réciproque de la cémentite sur l'oxyde de fer.

Une fois le courant d'hydrogène établi, la température fut élevée lentement jusqu'à 410° - 420° , et maintenue pendant 4 heures à cette température. Puis le chauffage fut arrêté, le courant d'hydrogène étant continué jusqu'à complet refroidissement. Les résultats furent alors les suivants :

Poids de la poudre.	. . .	0,966 g.
Perte de poids . . .	. . .	0,022 g.
Poids de H^2O formé . . .	. . .	0,026 g. soit 0,023 g. de O^2 .
Poids de CO^2 formé . . .	. . .	traces.

Afin d'être sûr que la réduction avait bien été complète, je soumis la même poudre de nouveau au même traitement pendant 3 heures. La nacelle et les tubes gardèrent un poids constant.

Cette expérience nous permet tout d'abord de constater que la réduction de la poudre oxydée par l'hydrogène fut complète (la perte de poids correspondant très sensiblement à la quantité d'oxygène contenue dans l'eau formée), et que, malgré la présence d'un très large excès de carbure de fer, l'oxyde fut entièrement réduit à l'état d'eau, sans que l'on puisse déceler une quantité appréciable de gaz carbonique.

En outre, le deuxième chauffage nous montre que, *sous la pression atmosphérique*, l'hydrogène est sensiblement sans action sur la cémentite, jusqu'à 425° environ.

Enfin, de la quantité d'oxygène contenue dans la poudre,

on peut déduire la quantité d'oxyde présent dans cette poudre. Etant donnée sa formation à basse température, cet oxyde doit être à l'état de Fe^2O^3 , soit pour 22 mg. d'oxygène 73 mg. d'oxyde. Or les 966 mg. de poudre titrant 6,05 o/o de C., contenaient 58,5 mg. de carbone, ce qui nous donne comme titre de la partie non oxydée de la poudre :

$$\frac{58,5}{966 - 73} = 6,6 \text{ o/o},$$

Ainsi, dans le cas de l'électrolyse du cyanure de sodium fondu, avec électrodes en fer, indépendamment du dégagement de sodium à la cathode, il se produit, sur l'anode, du cyanogène, qui, au lieu de former du cyanure ferrique, carburise le fer de l'anode, et cela d'autant plus énergiquement qu'il agit à l'état naissant. On est donc en présence d'une carburisation par le cyanure alcalin, sans passer par l'intermédiaire de produits plus ou moins oxydés.

c) Action du cyanure de sodium sur les pièces massives.

Lorsque l'on essaie de cémenter à basse température, c'est-à-dire à 650° au maximum, des pièces massives dans du cyanure de sodium, on observe deux ordres de phénomènes différents. Tout d'abord, la surface de la pièce, préalablement débarrassée d'oxyde, devient beaucoup plus dure. La lime et surtout la scie ne l'attaquent que très difficilement.

Puis, la durée de la carburisation augmentant, il se forme souvent, peu à peu, des plages de formes absolument irrégulières, plages sur lesquelles la surface du métal gonfle considérablement et où la cémentite formée, devenue pulvérulente, se détache facilement du métal sous-jacent.

Ce phénomène est d'autant plus net que la durée de carburisation est plus longue, aussi l'ai-je noté au début sur le métal des cannes protège-couple. Ces cannes, constituées

par des tubes de fer de 15/10^e de mm. d'épaisseur, se déformaient à la longue, au cours du chauffage et ne pouvaient alors être redressées par suite de leur très grande fragilité.

Lorsque la durée de chauffage avait été suffisante (certaines cannes ont subi des chauffages dépassant 500 heures) le métal de la canne était transformé en un bloc de cémentite plus ou moins compact mais très fragile. Cette cémentite, recueillie et analysée, présentait, comme toujours, une teneur en carbone de 6,65 o/o en moyenne, et ne contenait pas de carbone libre.

Lorsque la durée de chauffage avait été moindre, la cassure de la canne se présentait sous l'aspect de deux couches très nettement distinctes, l'une, à l'intérieur, formée de métal n'ayant subi apparemment aucune transformation, l'autre, à l'extérieur, formée de cémentite compacte.

J'ai voulu alors faire l'étude micrographique d'un tel assemblage, afin de voir surtout comment se faisait la transition entre la cémentite pure, d'une part, et le métal inaltéré, d'autre part. Dans ses premières recherches sur la carburisation, Charpy avait signalé qu'entre la surface, formée de carbure de fer à peu près pur, et le métal sous-jacent, se formait une couche de cémentation variable, n'ayant que quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. Par contre, Giolitti ⁽¹⁾ avait nié cette cémentation à basse température, sans cependant contester le dépôt de carbone ou de carbure de fer, mais en déclarant que ce dépôt était complètement séparé du métal sous-jacent et qu'entre le fer et le carbure de fer, on n'avait nulle part la structure caractéristique de l'acier.

Il est cependant assez difficile de concevoir ce que Giolitti entendait par structure caractéristique de l'acier, puisque, la carburisation se produisant entièrement au-dessous de 690^o, le métal est composé uniquement alors de ferrite et

(1) *La cémentation de l'acier*. Paris (1914), 131.

de cémentite, et qu'il est évidemment impossible de reconstituer par synthèse l'agrégat eutectoïde perlitique.

Quoi qu'il en soit, j'ai voulu voir de quelle façon était constitué, micrographiquement, l'assemblage fer-couche carburisée. Je me suis alors heurté à une première difficulté.

Il ne pouvait, en effet, être question de polir directement des échantillons ayant subi une carburisation profonde, la couche carburisée, beaucoup plus fragile que le métal, s'arrachant trop facilement sous l'action des abrasifs. D'autre part, par suite de cette fragilité même, on ne peut songer, suivant un procédé couramment utilisé en technique industrielle, à serrer les échantillons entre deux plaquettes de métal. En effet, si ce procédé peut convenir, à la rigueur, dans le cas d'échantillons en forme de tôles, bien que le plus souvent ces tôles ne restent pas plates au cours d'une carburisation profonde, il ne peut plus servir dans le cas d'échantillons cylindriques ou même d'échantillons de forme plus complexe.

J'ai alors essayé, en reprenant la technique préconisée autrefois par Le Chatelier et Ziegler ⁽¹⁾ et reprise ultérieurement par Le Grix ⁽²⁾, d'inclure les échantillons à étudier dans de la gomme laque. Mais si la gomme laque convient parfaitement dans les recherches métallographiques courantes, en n'employant que des solutions d'attaque aqueuses ou en prenant la précaution, dans le cas des solutions alcooliques, de toucher la surface de l'échantillon au moyen d'une goutte de réactif placée à l'extrémité d'un agitateur, cette matière de remplissage ne peut plus convenir pour l'étude de la cémentite, car, outre son ramollissement à la température d'ébullition du picrate alcalin (110°-120°), la surface de la gomme-laque est très rapidement attaquée par

⁽¹⁾ *Bulletin Soc. d'Encouragement*, (sept. 1902).

⁽²⁾ *R. M.*, 8 (1911), 333.

le picrate alcalin chaud et il se forme un dépôt blanchâtre mat sur la surface de l'échantillon.

En essayant de remplacer la gomme-laque par des alliages métalliques fondus, je me suis aperçu qu'il était impossible d'employer l'étain pur ou les alliages assez riches en étain, recommandés par certains expérimentateurs, car l'étain est lui aussi attaqué par le picrate de sodium alcalin à l'ébullition, bien que moins rapidement que la gomme-laque ; toutefois cette attaque est encore plus gênante car, dans ces conditions, la cémentite n'est plus oxydée par le picrate, qu'il s'agisse des couches extérieures de carburisation, ou simplement des cristaux formés dans le sein du métal, dans des conditions que nous préciserons ultérieurement.

D'autre part, on ne pouvait songer à employer les alliages plombeux qui, déjà très mous par eux-mêmes, et par suite très difficiles à polir, donnent, de plus, naissance, sous l'action du feutre de polissage, et même après durcissement par une très forte proportion d'antimoine, à une sorte de mine de plomb noirâtre venant s'étaler sur la surface de l'échantillon et la recouvrant en grande partie. Cette couche noirâtre peut être évitée, il est vrai, en remplaçant l'eau comme liquide de polissage, par du pétrole. Il m'a paru préférable alors de m'adresser au bismuth (les autres métaux ayant, pour la plupart, un point de fusion trop élevé pour être facilement mis en œuvre).

Ce métal donne par simple polissage une surface extrêmement nette et brillante, inattaquée à l'acide picrique. Avec le picrate alcalin, les cristaux de bismuth sont mis en évidence et donnent une surface diversement colorée (photo 1) sur laquelle se détachent assez facilement, d'une part, les cristaux de cémentite colorés, d'autre part, les cristaux de ferrite inattaqués.

En appliquant ce mode d'observation à un élément de canne pyrométrique ayant subi une carburisation très profonde, j'ai obtenu les résultats suivants (photo 2), la canne

présente deux couches très nettes. La couche intérieure est formée de l'acier doux non transformé constituant la canne. La couche extérieure, paraissant gris clair à l'observation directe, présente déjà au microscope, sans attaque, un aspect gris assez foncé, la cémentite ne réfléchissant que très imparfaitement la lumière et étant en outre criblée de cavités microscopiques. Le gonflement de cette couche atteignait alors environ 200 o/o. La couche de transition n'est pas très nette.

Après attaque au picrate de sodium (photo 3), la couche de cémentite se colore entièrement en noir et il est plus facile d'étudier cette couche de transition (photo 4). On peut ainsi remarquer des cristaux de ferrite isolés dans la couche de cémentite, cristaux disparaissant très rapidement quand on s'éloigne du métal sous-jacent. De plus, au contact même de ce métal, la cémentite se présente sous l'aspect de cristaux bien définis, diversement colorés du rouge au vert et apparaissant en gris sur la micrographie. Par contre, à l'intérieur de la couche de cémentite, et par suite probablement du jeu des dilatations, les cristaux sont brisés et la masse est uniformément noire.

Cette canne n'étant pas dans un état métallographique défini, j'ai repris cette étude au moyen d'échantillons d'acier préparés de la façon suivante : des ronds de 7 à 9 mm. de diamètre furent rectifiés après traitement thermique et diminués de 2 mm. environ afin d'éliminer les couches extérieures toujours carburées ou décarburées, quelles que soient les précautions prises pendant les traitements thermiques, puis polis au tour aux papiers potée jusqu'au papier 000, jusqu'à obtention de surfaces micrographiquement cylindriques. Cette dernière précaution est en effet indispensable si l'on veut étudier la propagation de la carburisation à partir de la surface afin d'éliminer des phénomènes parasites dus aux irrégularités de surface et m'ayant conduit, au cours des premiers essais, à des interprétations erronées sur la diffusion de la cémentite dans la masse.

En opérant sur de l'acier extra-doux au carbone soigneusement recuit (photo 5), on constate, après 25 heures de carburisation une couche massive de cémentite, ne présentant pas encore l'aspect exfolié des couches épaisses. De plus on voit très nettement que la cémentite se forme aux joints des grains et, pénétrant ainsi de proche en proche, arrive assez fréquemment à isoler des grains de ferrite du restant de la masse.

En opérant de même sur de l'acier mi-dur au carbone recuit (C : 0,45) (photo 6), on retrouve très sensiblement le même phénomène. De plus, en opérant le recuit de ce métal de façon à réaliser une structure perlitique grossière (photo 7). (recuit à 1000° pendant 15 minutes refroidissement très lent), on peut suivre d'une façon assez nette, la genèse du phénomène ; la carburisation se forme de proche en proche, par grossissement des éléments de cémentite de la perlite, aux dépens de la perlite avoisinante. C'est ce qui explique la formation de la cémentite aux joints des grains de l'acier extra-doux.

Le phénomène reste le même dans le cas des aciers spéciaux à faible teneur en éléments étrangers et la présence de nickel ou de chrome dans la ferrite ou dans le carbure de la perlite n'empêche pas la carburisation de se produire. Elle ne paraît pas non plus influencer sur la vitesse de cette carburisation (photos 8 et 9).

Par contre, si l'on opère sur des aciers trempés, le phénomène change d'allure (photos 10 et 11). Il ne peut d'ailleurs s'agir évidemment ici que d'aciers trempés et revenus à 650°, puisque la carburisation ne se produit avec une vitesse appréciable qu'à cette température. Leur structure micrographique sera donc seulement sorbitique.

Dans ce cas, la carburisation semble progresser régulièrement, le métal se transformant par couches successives, l'isolement de grains non transformés dans la couche ne se produisant que dans des cas très rares.

Cette modification dans le processus de carburisation est également mise en évidence par le fait suivant : lorsque l'on prolonge la carburisation de pièces massives en acier recuit, on voit apparaître assez rapidement l'exfoliation caractéristique dont nous avons parlé précédemment. Ceci se passe en particulier dans la très grande majorité des cas, après 85 heures de carburisation. Par contre, dans le cas des pièces en acier trempé, cette exfoliation se produit à la longue, mais beaucoup plus irrégulièrement et toujours après un temps plus considérable. Cette différence peut s'expliquer par le fait que, dans le cas des aciers recuits, les éléments de ferrite isolés du métal sous-jacent, brisent la couche déjà formée par le gonflement accompagnant leur transformation, tandis que dans le cas des aciers trempés, la transformation se faisant d'une façon régulière, le gonflement se produit normalement sans disloquer la couche de cémentite.

d) *Carburisation de la fonte grise.*

La cémentite étant un corps instable à la température ordinaire et sa décomposition étant facilitée par la présence de germes de graphite, il était intéressant de voir s'il était possible, à basse température, de carburiser de la fonte grise, c'est-à-dire de préparer de la cémentite libre au sein d'un métal contenant de nombreux germes de graphite.

Pour tenter de réaliser cette expérience, j'ai traité pendant 24 heures, à 650°, dans du cyanure de sodium (électro-cément industriel à 75 o/o de NaCN), un échantillon de fonte grise de 10 mm. $\times$ 10 mm. $\times$ 25 mm. ayant la composition suivante :

C total = 3,22	C combiné = 0,64	Graphite = 2,58
Si = 1,86	Mn = 1,15	S = 0,09 P = 0,09

J'avais, au préalable, poli micrographiquement une des faces de cet échantillon.

Après lavage du cyanure, j'ai retrouvé cet échantillon brisé

en deux tronçons d'importances presque égales, et la face polie était couverte de petites protubérances. En examinant cette face après un deuxième polissage très léger, et une coupe polie perpendiculaire à cette face, j'ai constaté que le métal ne présentait que des traces de cémentite libre, et il était impossible de décider si cette cémentite était constituée par de la cémentite préexistant dans la fonte ou par de la cémentite préparée par carburisation, cette deuxième hypothèse étant d'ailleurs la moins vraisemblable.

Par contre, au voisinage de la surface, les nodules de graphite étaient remplacés par des creux, le graphite semblant ainsi avoir été brûlé. Enfin, en certains points, ces creux étaient réunis par un réseau de fissures. C'est d'ailleurs à la présence de ces fissures que l'on peut attribuer la rupture de l'échantillon.

Cet ensemble de phénomènes s'explique facilement en admettant que l'action du cyanure de sodium s'exerce par l'intermédiaire des produits oxydés de sa décomposition par l'air. Ces produits, carburants pour le fer, seraient oxydants pour le carbone et provoqueraient la combustion du graphite. En outre, la cémentite qu'ils tendraient à former par action sur le fer se serait décomposée par le chauffage prolongé par suite de l'action du graphite et du silicium et aurait donné du graphite également brûlé par ces produits d'oxydation.

e) *Carburisation à haute température.*

Ces phénomènes de carburisation et d'oxydation se retrouvent également dans la carburisation à haute température.

Ainsi que je l'ai signalé précédemment, en traitant par les cyanures alcalins fondus à 850° ou 900° des échantillons de limaille de fer électrolytique ou de fils minces d'acier extradoux, on obtient encore de la cémentite pure en prolongeant l'action suffisamment longtemps.

L'étude micrographique de tels fils en cours de carburisation permet de se rendre compte facilement, là-encore, de la genèse du phénomène (photos 12, 13 et 14).

Une large zone de métal est d'abord cémentée suivant le processus classique. Puis de la cémentite se forme de proche en proche, le plus souvent à partir de la surface, et parfois à partir de points isolés au sein de la couche cémentée. Nous verrons ultérieurement (carburisation par le méthane) que cette naissance de la cémentite, soit de proche en proche, soit au sein de la couche cémentée, dépend principalement de l'activité carburante du ciment et de la vitesse de diffusion du carbone dans le métal.

La possibilité même de formation de la cémentite dépend d'ailleurs de l'activité carburante du ciment, ainsi que l'a montré l'expérience suivante :

Des fils d'acier doux, de 2 mm. de diamètre ont été cémentés à 900°-920° dans du cyanure de sodium suffisamment oxydé pour ne plus titrer que 12 à 15 o/o de NaCN.

Au bout de 45 minutes, toute la section du fil n'était pas encore entièrement cémentée, mais il ne restait plus, au centre, qu'une très faible portion d'acier non transformé. Aucune trace de cémentite dans la couche extérieure.

Après 1 h. 30, comme après 2 heures et même 2 h. 30 d'action, toute la section du fil a été cémentée, mais l'action carburante du ciment s'est arrêtée là et il n'y a eu en aucun point formation de cémentite libre.

Enfin en abandonnant un de ces fils dans un tel ciment pendant un temps suffisamment long pour que la teneur en cyanure s'abaisse par oxydation jusqu'à un chiffre inférieur à 5 o/o puis en enrichissant à nouveau le bain en cyanure, on peut obtenir un fil présentant une âme centrale cémentée, ensuite une couche annulaire presque décarburée, puis une couche extérieure de nouveau cémentée et enfin, à la surface, quelques traces de cémentite libre (photos 15 et 16).

Ces différents phénomènes se rattachent donc bien à des

équilibres de carburation et décarburation tout à fait semblables aux équilibres que l'on peut observer dans de nombreuses oxydations ou réductions de composés métalliques.

Pour une teneur suffisante en cyanure, les ciments fondus donneraient naissance, quelle que soit la température, à de la cémentite, tout au moins lorsque le rapport entre la vitesse de formation de carbure à la surface du métal, et la vitesse de diffusion de ce carbure au sein du métal, n'est pas trop élevé.

Puis, au-dessous d'une certaine teneur, très difficile à déterminer par suite de la lenteur du phénomène, mais comprise entre 15 o/o et 50 o/o, la cémentation du fer se produit encore très convenablement, mais la cémentite ne peut plus, en aucun cas, prendre naissance, même lorsque la masse de l'échantillon est suffisamment faible pour que le carbure formé ne puisse plus diffuser vers l'intérieur.

Enfin, pour une teneur en cyanure encore plus faible, de l'ordre de 5 o/o, le sel fondu devient franchement oxydant et décarbure de l'acier préalablement carburé. Ces deux teneurs limites doivent d'ailleurs être fonction de la température.

En outre, pour des températures suffisamment basses, 650°, par exemple, le phénomène d'oxydation produirait des résultats différents. Ainsi, à cette température, l'oxydation ne se porterait plus sur le carbone, avec décarburation de l'acier, mais sur le fer avec mise en liberté de carbone. Cette petite trace de graphite ainsi libérée amorcerait la décomposition de la cémentite labile et permettrait l'obtention par carburation de produits contenant, outre le carbone combiné au fer, une forte proportion de graphite libre, ainsi que nous l'avons vu précédemment (p. 16).

Cette variation de l'action du bain alcalin fondu, en fonction de sa teneur en cyanure est un phénomène tout à fait semblable à celui qu'avait signalé Charpy en 1903, dans une

note présentée à l'Association des Méthodes d'essais. Il rappelait que le mélange CO-CO^2 , le cyanogène et les carbures d'hydrogène mélangés de leurs produits de décompositions pouvait être, suivant les cas, carburants ou décarburants puisque les éléments de ces mélanges sont soit carburants (oxyde de carbone, cyanogène, carbure d'hydrogène), soit décarburants (gaz carbonique, azote, hydrogène). Il ajoutait alors :

« On pourra donc obtenir une cémentation limitée automatiquement en employant comme ciment un mélange gazeux sous forme de courant continu et contenant des proportions déterminées soit d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, soit de cyanogène et d'azote, soit d'un carbure d'hydrogène et d'hydrogène. »

CHAPITRE II

CÉMENTS GAZEUX

1^o Gaz d'éclairage.

Le ciment gazeux le plus facile à mettre en œuvre en grande quantité est incontestablement le gaz d'éclairage. Mais, indépendamment d'une forte proportion de carbures d'hydrogène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, ce gaz contient un certain nombre d'impuretés, telles que des produits sulfurés ou des composés de l'azote, qui doivent être éliminées afin de ne pas compliquer le problème de la cimentation.

Cette purification fut conduite de la façon suivante : le gaz, après avoir traversé un tube de porcelaine rempli de tournures de cuivre chauffées au rouge, passait sur une colonne de soude en morceaux (remplacée ultérieurement par suite de trop fréquentes obstructions par un laveur à potasse), puis sur une colonne de ponce sulfurique, et enfin dans un tube à chlorure de calcium.

Il arrivait alors dans un tube de quartz, chauffé au moyen d'un four électrique à résistance. Dans la partie médiane de ce tube, se trouvait une nacelle de porcelaine garnie de limaille de fer électrolytique.

Un couple thermo-électrique, protégé par une canne de silice était disposé à l'intérieur du tube, au voisinage de cette nacelle.

Malheureusement, la présence dans le gaz d'éclairage de carbures d'hydrogène complexes, non entièrement éliminés

par la purification, et facilement décomposés par la chaleur, donnent un dépôt abondant de carbone sur la limaille. Ce dépôt gêne le contact ultérieur des gaz et de la limaille et, de plus, rend à peu près impossible la séparation ultérieure des produits traités.

Afin de tourner cette difficulté, j'ai employé des tortillons de fil d'acier extra-doux ($C = 0,09$ o/o) ou de fil de clavecin disposés autour de la canne même du couple. La température fut maintenue pendant toute la durée des expériences à 850° . Au bout de 1 heure et demie de chauffage, le fil était cémenté dans toute sa masse, mais ne présentait pas encore de cémentite libre. Après 8 heures, le fil, à l'état recuit, était déjà assez dur et présentait au microscope des grains nets de cémentite.

Après 24 heures, le fil contient, au microscope, de grosses quantités de cémentite et est déjà extrêmement cassant (sans trempe). Un rond de 6 mm. de diamètre d'acier doux a présenté également les mêmes phénomènes, et un essai à la lime montrait que sa surface était durcie en certains points.

Enfin, après 48 heures de chauffage, les grains de cémentite étaient presque jointifs et le fil presque entièrement transformé en cémentite.

Ce mode d'investigation, la micrographie, est le seul possible, dans ce cas, pour étudier la constitution du fil. En effet, la présence de carbone très adhérent à la surface, jointe à la fragilité du fil, rendait toute élimination totale de ce carbone impossible et, par suite, excluait la possibilité d'un dosage chimique des carbones libres et combinés.

Cette expérience montre cependant que, là-encore, il est possible d'obtenir par voie de synthèse, de la cémentite pure, malgré la présence à la surface de l'échantillon d'une grande quantité de carbone libre qui devrait amorcer la transformation : carbure de fer labile en fer + graphite stable à cette température.

2^o Méthane.

La même expérience fut reprise en présence de méthane à la température de 950^o-975^o. J'espérais, par cet emploi du méthane, pouvoir atteindre une température légèrement plus élevée, tout en ayant sur la surface des échantillons un dépôt de carbone plus faible que dans le cas des carbures complexes du gaz d'éclairage.

Le phénomène fut exactement le même que dans le cas du gaz d'éclairage. Toutefois, ainsi que nous l'avons déjà signalé précédemment, la répartition des grains de cémentite dans la section du fil est légèrement différente (photos 17, 18 et 19).

Ainsi, au bout de 15 heures, les grains de cémentite ayant pris naissance sont à peu près uniformément répartis dans toute la section de l'échantillon, ainsi que le montrent les micrographies. (La couche annulaire noire est constituée par le carbone adhérent à la surface de l'échantillon et enrobé en même temps que lui dans le bismuth fondu).

Cette différence peut s'expliquer par la température plus élevée à laquelle l'opération a été conduite, et, par suite, par la plus grande vitesse de diffusion du carbure à l'intérieur du fil.

3^o Oxyde de carbone

Afin d'éviter ce dépôt de carbone à haute température, le seul gaz à employer est l'oxyde de carbone. Charpy ⁽¹⁾ avait montré précédemment que la conclusion à tirer, d'une part, de la longue discussion entre Caron et Marguerite, d'autre part, d'essais postérieurs et de ses essais personnels ⁽²⁾, était

⁽¹⁾ *R. M.*, vol. VI, n^o 5, mai 1902.

⁽²⁾ *C. R.*, 135 (1902), 120 et *C. R.*, 136 (1903), 1000.

que l'*oxyde de carbone pur* cimente et même carburise parfaitement l'acier. Toutefois, on se trouve encore là en présence d'un équilibre entre l'action carburante de l'oxyde de carbone et l'action décarburante du gaz carbonique provenant de sa décomposition, équilibre dont j'ai repris l'étude complète, au cours d'essais dont je rends compte dans la quatrième partie de ce mémoire.

TROISIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA CÉMENTITE

1^o Densité.

Au cours de mes premiers essais, j'avais pris la densité de la cémentite par la méthode du flacon en me servant de l'eau comme liquide de référence. Mais, malgré la grosseur relativement importante des grains de cémentite employés, il est extrêmement difficile de chasser entièrement l'air adhérent à la poudre et les valeurs obtenues pour la densité peuvent être entachées d'une erreur assez importante. J'ai employé alors le tétra-chlorure de carbone, avec lequel, par suite de sa tension capillaire plus faible, il est plus facile d'obtenir des résultats constants.

Le tétrachlorure employé fut d'abord rectifié par distillation fractionnée, en ne recueillant que la partie passant à température fixe. Le produit ainsi obtenu avait une densité à 0° par rapport à l'eau à 0° de 1,632.

J'ai ainsi effectué un certain nombre de mesures de la densité d'échantillons différents. Les chiffres obtenus furent compris entre 7,39 et 7,46 avec une valeur moyenne de 7,43.

Ce chiffre diffère assez notablement du chiffre indiqué par Moissan au cours de ses recherches sur les carbures métalliques et qui était de 7,07. Il semble toutefois que cette dernière valeur de la densité soit plus entachée d'erreur que la précédente. En effet, les échantillons de cémentite mis en

œuvre différent par leur mode de préparation et, par suite, par les impuretés qu'ils contiennent. Dans la cémentite préparée par carburisation du fer électrolytique, la seule impureté importante sera le fer non transformé. Dans la cémentite, préparée par la méthode de Moissan, les impuretés sont constituées principalement par du graphite, provenant de la fonte, et du carbone ou des carbures d'hydrogène ayant échappé à la purification. Ces impuretés, de faible densité, auront une beaucoup plus grande influence sur la densité de la cémentite, que le fer corps de densité très voisine de celle de la cémentite.

Un calcul simple montre en effet que l'erreur produite sur la densité de la cémentite par une teneur en fer de 3 o/o n'est que de + 0,01 tandis qu'une teneur égale en impuretés de densité 2,5 produit une erreur d'environ — 0,45.

D'autre part, il ne ressort pas des résultats de Moissan, qu'il ait employé, pour mesurer la densité un autre liquide que l'eau, qui a toujours tendance, surtout dans le cas des poudres fines, à donner des chiffres entachés d'erreur par défaut. Or la poudre de Moissan était certainement très fine puisque préparée par voie analytique à partir d'un culot de fonte blanche. Elle contenait en effet, outre les grains de cémentite eutectique qui peuvent être parfois assez gros, tous les grains de cémentite provenant de l'évolution de l'austénite, grains forcément beaucoup plus fins.

Pour ces diverses raisons, la valeur que j'ai donnée pour la densité de la cémentite doit être plus exacte que celle qui avait été indiquée par Moissan.

J'ai pris, d'autre part, la densité de la cémentite préparée par électrolyse, cémentite très fine et partiellement oxydée au cours des lavages, et j'ai trouvé pour deux mesures :

$$d_0^0 = 7,002 \quad \text{et} \quad d_0^0 = 7,005$$

soit un chiffre légèrement inférieur à celui de Moissan.

Ce même corps, réduit par l'hydrogène, a pour densité :

$$d'_0 = 7,30.$$

2^o Stabilité de la cémentite.

On peut toutefois se demander si la cémentite ne présente pas de points de transformation et si la différence des densités, constatée au chapitre précédent, n'est pas due au fait que la cémentite de Moissan, préparée par dissolution d'un culot de fonte trempée à haute température, serait dans un état allotropique différent de celle que j'ai obtenue par synthèse au-dessous de 650°.

Il m'a fallu tout d'abord étudier la stabilité de la cémentite.

En effet, la cémentite est thermodynamiquement instable à la température ordinaire. Elle se forme, à l'état stable, aux hautes températures et ne peut être conservée, à la température ordinaire, que par suite des résistances passives. Il était donc à craindre, et ceci paraissait confirmé par quelques résultats antérieurs, que la cémentite ne se décomposât par simple chauffage à une température relativement peu élevée en carbone et fer, plus ou moins carburé, une telle décomposition produisant évidemment une anomalie dans toutes les courbes d'analyse thermique ou dilatométrique.

Charpy avait signalé antérieurement ⁽¹⁾ que la cémentite, par simple chauffage à une température voisine du rouge, donnait du graphite après dissolution dans l'acide azotique étendu. L'expérience est facile à recommencer : une pincée de cémentite chauffée au rouge sur lame de platine est en effet nettement décomposée. Il en est de même après un chauffage de quelques minutes dans un tube à essais. Cepen-

(¹) *G. R.*, 436 (1903), 1000.

dant, une observation attentive permet de remarquer, dans ce cas, qu'une légère flamme bleue d'oxyde de carbone se forme dans le tube, quelques millimètres au-dessus de la poudre.

Ce fait de la non-stabilité de la cémentite vers 700° , quoique parfaitement en accord avec le caractère endo-thermique du composé paraît en contradiction complète avec ce que l'on peut observer par le chauffage des fontes blanches pures. En effet, si, dans le cas des fontes blanches siliceuses, il est relativement facile d'obtenir, par chauffage à température assez basse, la décomposition totale de la cémentite en graphite et ferrite, ainsi que le montre la pratique industrielle des fontes malléables américaines ou à cœur noir, il n'en est plus de même pour le cas des fontes blanches très pures où des chauffages à 900° et 1000° ne suffisent pas à provoquer cette décomposition.

Ce phénomène se retrouve également dans le cas des aciers. Dans tous les aciers courants, il est possible de faire passer un très grand nombre de fois le carbone du métal de l'état cémentite, à l'état austénite, et réciproquement sans jamais libérer de graphite. Par contre, dès que la teneur en silicium devient assez grande⁽¹⁾, il est possible, même avec les teneurs en carbone faibles, de libérer entièrement tout le carbone à l'état de graphite.

De plus, nous avons vu précisément qu'il était possible de préparer de la cémentite par synthèse à 850° - 900° , il semblait donc étonnant que la cémentite soit relativement très stable dans le cas des fontes ou des aciers, et ne le soit plus à l'état isolé. Les décompositions vers 700° signalées précédemment ne pourraient donc provenir que d'une teneur en silicium anormale, ou que d'un phénomène parasite, tel que l'action de l'air, comme le donne à penser la présence de la flamme d'oxyde de carbone. Afin d'élucider cette ques-

(1) CHARPY et CORNU-THÉNARD. *R. M.*, XII (1915), n° 6.

tion, j'ai chauffé de la cémentite dans de petits tubes en silice que j'avais fermés au chalumeau après y avoir fait le vide.

Au cours des premières expériences, les tubes, après un chauffage d'une durée variable, faisaient explosion ou tombaient tout au moins en morceaux. Cet accident provenait tout d'abord de la difficulté de réaliser un vide convenable dans un tube plein d'une poudre assez fine malgré l'emploi d'une pompe à huile donnant très facilement un vide inférieur au $1/10^e$ de millimètre de mercure, de l'air restant mécaniquement interposé entre les grains de poudre ou adsorbé par la cémentite.

De plus, la silice vitreuse constituant ces tubes, cristallise très rapidement à des températures relativement basses, et devient très fragile au contact de la cémentite, ainsi qu'il était facile de s'en rendre compte par l'impossibilité de fermer le tube au chalumeau à oxygène, lorsque quelques grains de poudre étaient restés adhérents à la partie effilée du tube.

S'il est impossible d'empêcher la cristallisation de la silice, il est facile d'éviter en grande partie ces accidents en chauffant, au préalable, le tube avant la fermeture, vers $500-600^{\circ}$ au moyen d'un petit four électrique.

Les résultats obtenus ont alors été les suivants :

Après 1 heure de chauffage à 1225° , le produit enfermé dans le tube se trouve sous forme d'une poudre partiellement fondue, c'est-à-dire constituée, d'une part, par des globules métalliques fondus, d'autre part, par une poudre impalpable, noirâtre, beaucoup plus foncée que la cémentite de départ.

Les globules, étudiés au microscope métallographique (photos 20 et 21) présentent l'aspect d'une fonte grise riche en carbone, tandis que la poudre, attaquée par l'acide nitrique étendu, se révèle comme très riche en graphite.

Il en a été de même après chauffage d'une heure à 1175° .

Par contre, après 1 heure de chauffe à 1075° , la cémentite n'est pas modifiée quant à son aspect extérieur. Les grains sont simplement légèrement agglomérés, mais le bloc obtenu ne présente aucune cohésion. L'essai à l'acide nitrique montre des traces très nettes de graphite.

Enfin, à 1000° , après 1 heure, la cémentite est également prise en masse, mais non décomposée (pas de graphite libre), tandis qu'après 8 heures et 10 heures, à la même température, la décomposition commence à peine (traces impondérables de graphite libre).

On peut donc dire que, dans le cas de la cémentite libre, comme dans les cas industriels, il n'existe pas de température précise de décomposition de la cémentite mais que le phénomène est fonction du temps, comme tous les phénomènes mettant en jeu des résistances passives, et que, de plus, tant que l'on n'atteint pas des températures nettement supérieures à 1000° , la cémentite libre paraît très stable.

Par contre, dès que l'on arrive aux températures voisines de la fusion de la fonte, la cémentite se décompose très rapidement, l'excès de carbone se sépare de la fonte en fusion et ce carbone libre oriente la fonte, au cours du refroidissement, vers l'état graphite-ferrite.

3^o Points de transformation de la cémentite.

Nous venons de voir que la cémentite peut être chauffée dans le vide, jusque vers 1000° , sans subir de décomposition. Il est donc possible d'en rechercher les points de transformation, tout au moins en opérant à l'abri de l'air.

Cependant, il est impossible d'obtenir des échantillons de cémentite massifs, à cause de la très faible vitesse de carburisation et de la très grande fragilité des échantillons obtenus. De plus, l'échantillon se déforme par suite du foisonnement de la cémentite déjà signalé lors des essais de car-

burisation de pièces massives que j'ai entrepris, et par suite du gonflement assez faible mais réel produit par la transformation fer-cémentite. Il est absolument impossible d'essayer de le redresser, même s'il n'est pas encore entièrement transformé en cémentite, car la couche de cémentite non malléable se décolle du métal sous-jacent.

Pour ces différentes raisons, je n'ai pu songer à m'adresser à l'analyse dilatométrique et j'ai dû me borner à la recherche des points de transformation par l'analyse thermique.

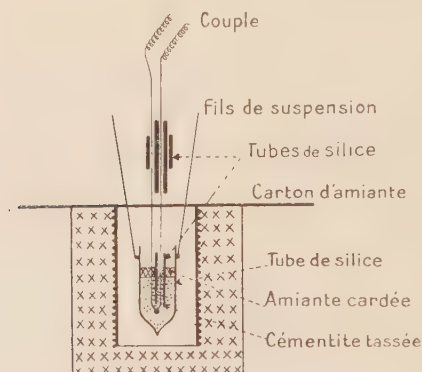


Fig. 5.

Le dispositif employé, très simple, est représenté par la figure ci-contre (fig. 5). Il se compose essentiellement d'un petit tube en silice de 6 à 7 mm. de diamètre intérieur, fermé à son extrémité inférieure et dans lequel étaient tassés 1 à 2 g. de cémentite en poudre fine; un couple Pt — PtRh. avait sa soudure disposée au centre de cette masse, un des fils du couple étant isolé de la masse métallique par un très petit tube de silice.

Pour éviter l'action de l'air sur la cémentite, la poudre était surmontée par une couche de 2 à 3 mm. de fibres d'amiante cardée soigneusement tassée. Tout l'appareil était disposé au

moyen de deux fils fins de platine au centre d'un petit four à résistance de nichrome, chauffé par du courant continu.

La température était mesurée au moyen d'un galvanomètre Déprez-d'Arsonval, le couple ayant été gradué, comme dans toute cette étude, par les points d'ébullition de l'eau, de la naphthaline et du soufre, et les points de fusion du sel, de l'or et du platine.

Le four était chauffé lentement sous voltage constant, de façon à produire une élévation continue de la température jusqu'à ce que la température du couple atteignit 1000° , puis le courant coupé jusqu'à refroidissement presque complet et l'opération recommencée.

En traçant la courbe : températures (ou plus exactement indications du galvanomètre) en abscisses et vitesses de chauffage ou de refroidissement (ou plus exactement temps mis pour que la déviation du galvanomètre augmente d'une unité) en ordonnées, on obtient, dans le cas du passage par un point de transformation, un accident brusque de la courbe.

Ainsi, en opérant de cette façon avec un échantillon de fonte blanche ($C = 3,8$), j'ai obtenu la courbe figurée ci-contre (fig. 6).

Au contraire, en opérant avec de la cémentite, la courbe des vitesses est très sensiblement continue (fig. 7). On ne retrouve qu'un très léger accident vers 700° , dû à la présence de traces de fer non entièrement carburisées. Cet accident se retrouve, mais plus faiblement, au refroidissement, avec notre dispositif expérimental, l'appareil étant abandonné à un refroidissement lent obtenu simplement en coupant le courant électrique; la vitesse de refroidissement était alors de 100° en 4 minutes environ.

Au cours d'un deuxième chauffage, où la vitesse de chauffe a été plus grande, l'ensemble de l'appareil ayant été déjà échauffé (100° en 4 minutes $1/2$ environ au lieu de 100° en

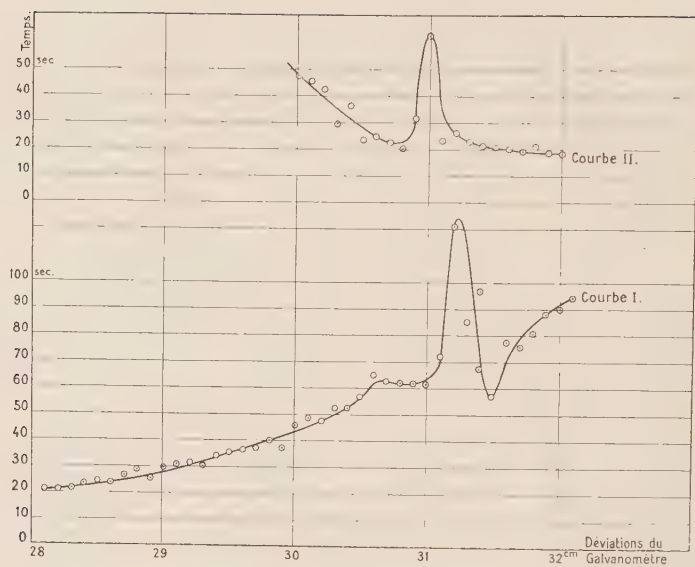


Fig. 6.

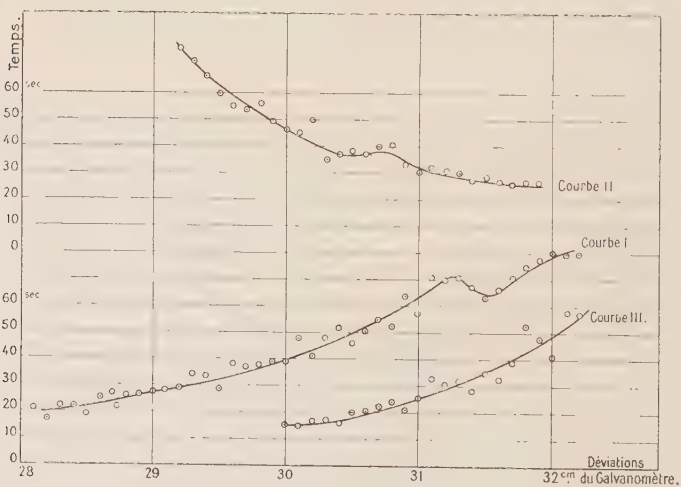


Fig. 7.

9 minutes environ pour le premier chauffage), l'anomalie se reproduit vers 740° mais légèrement affaiblie.

En comparant l'importance des deux sortes d'anomalies, obtenues dans les mêmes conditions expérimentales, d'une part, avec de la fonte blanche, d'autre part, avec de la cémentite presque pure, on peut admettre que la cémentite ne présente pas de points de transformation dans l'échelle des températures allant de 500° à 1000° , cette température étant une limite difficile à dépasser par suite de l'état labile de la cémentite et de son instabilité réelle aux basses températures.

4^o Dureté.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la cémentite préparée par synthèse se présente sous deux aspects particuliers :

Le premier aspect se rencontre presque toujours lorsqu'on veut réaliser des pièces massives de cémentite pure, ou même des couches épaisses de cémentite sur un échantillon d'acier recuit. La cémentite foisonne alors et produit une masse, presque pulvérulente, présentant de nombreuses cavités microscopiques et très facile à attaquer à la lime ou à la scie. Cependant dans certains cas, la couche carburisée foisonne beaucoup moins et conserve une certaine cohésion. C'est en particulier ce qui se produit le plus souvent, ainsi que nous l'avons vu précédemment, lorsque la cémentite se forme à partir d'austénite ou de martensite plus ou moins évoluée. Il est alors possible de prélever dans cette couche des éclats présentant une cohésion et une dureté suffisantes pour rayer facilement le verre. Il est cependant impossible, par suite de leur fragilité encore trop grande, de leur appliquer aucune des méthodes usuelles de mesure de la dureté et par suite de chiffrer d'une façon plus ou moins précise cette dureté.

Sous son deuxième aspect, la cémentite se présente sous

forme de couche très mince (quelques centièmes de millimètre), très adhérente au métal sous-jacent. Cette couche se rencontre, en particulier, dans le cas des carburisations très peu profondes et comme couche de transition dans le cas des carburisations épaisses. Par suite de son manque d'épaisseur, il est impossible d'en mesurer la dureté d'une façon précise. On peut cependant noter que cette couche raye très facilement le verre et ne se laisse que difficilement entamer par la lime ou par la scie.

Ainsi donc, il semble bien qu'il soit impossible de chiffrer, par une des méthodes actuellement en usage, la dureté de la cémentite préparée par carburisation. On peut dire toutefois que c'est un composé dur, rayant facilement le verre et présentant une grande résistance à l'abrasion.

QUATRIÈME PARTIE

ÉQUILIBRE FER-CÉMENTITE-OXYGÈNE

Suivant les conditions expérimentales de concentrations, de température et de pression, le mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone est, avons-nous dit, tantôt carburant et tantôt décarburant pour le fer, et donnera lieu, parfois, à un équilibre chimique entre ses composants, d'une part, et le fer et la cémentite, d'autre part.

Ces équilibres sont tout à fait semblables à ceux que donne le même mélange gazeux en présence du fer et de ses oxydes, mais, tandis que l'étude de ces derniers a été menée à bien par un certain nombre d'expérimentateurs, l'équilibre fer-carbure de fer-oxyde de carbone-gaz carbonique a été le plus souvent laissé de côté.

Aussi me suis-je proposé d'en reprendre l'étude et de compléter ainsi, dans la mesure du possible, le diagramme fer-carbone-oxygène.

1^o Recherches antérieures.

Les premiers travaux entrepris sur ce sujet sont dus à Schenck ⁽¹⁾ et à ses collaborateurs. Ils chauffaient, dans un tube en porcelaine, un mélange d'oxyde de fer et de fer plus ou moins carburé, obtenu en réduisant par l'hydrogène de

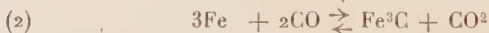
(1) SCHENCK, SEMILLER et FALCKE, *Ber.*, **40** (1907), 1704.

l'oxalate ferreux à 650° et en soumettant la masse obtenue à un courant d'oxyde de carbone pendant 4 heures à 600°.

La marche de la réaction était contrôlée par la variation de la pression et l'équilibre présumé atteint quand cette pression restait constante. Aucune analyse ne contrôlait la composition de la phase solide. En outre, ainsi que l'a montré Falcke dans une étude ultérieure⁽¹⁾, la décomposition de l'oxalate n'est jamais complète à 650°, et, lors du chauffage à des températures supérieures, cette décomposition se poursuit et vient agir sur la pression d'équilibre.

En laissant de côté un certain nombre de travaux déjà cités et n'ayant pas pour but la détermination de l'équilibre mais uniquement l'action de l'oxyde de carbone sur le fer, nous en arrivons à une nouvelle note de Falcke⁽²⁾ donnant la composition des phases gazeuses en équilibre avec des mélanges de fer, d'oxyde de fer et de carbone. Ces mesures avaient pour but la détermination de l'équilibre représenté par la réaction (1) $\text{CO}^2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ beaucoup plus que celle des équilibres se produisant en présence du fer et de ses oxydes et de ses carbures, et, en aucun cas, Falcke n'a vérifié la présence de carbure de fer libre.

Le premier travail d'ensemble sur la question est dû à Matsubara⁽³⁾ qui a donné, en fonction de la température, indépendamment des courbes d'équilibre du fer et de ses oxydes, les courbes représentatives des deux réactions suivantes :



Son travail n'est pas d'ailleurs à l'abri des critiques. Tout d'abord, Matsubara chauffe dans une enceinte close un mélange d'oxyde ferrique obtenu par calcination de l'hydrate

(1) *Ber.*, 46 (1913), 743.

(2) *Z. Electrochem.*, 22 (1916), 121.

(3) *Transact. Am. Inst. of Min. and Met. Eng.*, vol. XLVII (1922).

à basse température, de fer obtenu par réduction de l'oxalate par l'hydrogène à 600° et de CO et de CO². Il admet que l'équilibre est atteint quand la pression ne varie plus et analyse alors les gaz de l'enceinte. Or, les recherches de Chaudron⁽¹⁾ ont montré nettement qu'il était impossible d'espérer atteindre un équilibre entre gaz et solide sans mettre en œuvre un dispositif de circulation des gaz dès que l'espace mort devient un peu considérable.

En outre, Matsubara mesurait la température au moyen d'un couple thermo-électrique, disposé au contact de l'enceinte, mais à l'extérieur. Comme la température ainsi mesurée pouvait différer de celle de l'échantillon, Matsubara la corrigeait en répétant les expériences de Boudouard sur l'équilibre représenté par la réaction (1). Il admettait que ces résultats concordaient avec ceux de Boudouard et il en déduisait la température vraie de l'échantillon pour une température donnée indiquée par le couple, sans faire ressortir d'ailleurs dans son mémoire l'importance de cette correction.

Enfin Matsubara n'effectue aucune analyse de la phase solide. Il calcule seulement la constante d'équilibre pour les différentes pressions d'expérience, dans le cas des deux réactions (2) et (3) et de la variation de cette constante décide à quelle réaction se rattache le système.

Il est d'ailleurs assez difficile, à ce propos, de concevoir comment la réaction (3) peut se produire dans un système en équilibre, car la teneur en CO² de la phase gazeuse est alors beaucoup plus faible que celle qui correspondrait à la réaction :



Il semblerait donc bien plutôt que les chiffres indiqués par Matsubara se rapporteraient à un équilibre divariant entre les gaz et le fer plus ou moins chargé en carbone,

(1) *Annales de Chimie*, 16 (1921), 221.

mais sans qu'il ait jamais atteint la formation de cémentite libre.

Cette hypothèse donne d'ailleurs une explication de la valeur des teneurs en CO_2 indiquées par Matsubara, teneurs beaucoup plus élevées que celles qui ont été données ultérieurement par d'autres expérimentateurs ⁽¹⁾.

La nécessité d'une circulation gazeuse a été comprise au contraire, par Takahashi ⁽²⁾, Johansson et Von Seth ⁽³⁾ et Schenck (dans ses récentes recherches) ⁽⁴⁾. Cependant, dans ces trois séries de recherches, les auteurs font passer constamment des gaz frais sur les échantillons métalliques étudiés. Aussi est-il très difficile de savoir si l'équilibre a été réellement atteint, les gaz ne séjournant au contact des échantillons solides que pendant un temps très court, fonction du débit gazeux. De plus, Johansson et Von Seth ont rendu encore plus incertaine cette réalisation de l'équilibre en opérant sur une phase gazeuse contenant 60 o/o d'azote.

Enfin, les très longues recherches entreprises par Schenck portent surtout sur l'équilibre fer-méthane-hydrogène, Schenck ayant retenu de ses premières recherches qu'il est impossible d'obtenir un produit non oxydé dans le cas de l'oxyde de carbone.

La méthode statique a été reprise par Becker ⁽⁵⁾ et, tout récemment, par Bramley et Lord ⁽⁶⁾. Becker chauffait en même temps que l'échantillon métallique, une certaine quantité de carbonate de strontium, ce qui, sans analyse et par simple mesure de la pression totale, lui donnait la composition de la phase gazeuse en équilibre avec un échan-

(1) C'est par suite d'une erreur semblable : non saturation du fer en cémentite, que les chiffres que j'ai indiqués précédemment sont trop élevés quant à la teneur en gaz carbonique (*G. R.*, 192, 5 janvier 1931).

(2) *Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univer.*, 15, 2 (1926), 159.

(3) *J. Iron and Steel Inst.*, 2 (1926), 295.

(4) *Stahl und Eisen*, 46 (1926), 665.

(5) *J. Iron and Steel Inst.*, 1 (1930), 337.

(6) *J. Chem. Soc.*, 220 (1932), 1641.

tillon massif, équilibre qu'il déclare atteint au bout de 3 minutes, temps notoirement insuffisant même dans le cas des températures élevées. Quant à Bramley et Lord, dont le travail n'a d'ailleurs été publié qu'au moment où je terminais cette étude, ils admettent bien qu'il faut compter sur un temps beaucoup plus long pour atteindre l'équilibre et n'opèrent l'analyse de leur phase gazeuse que lorsque la pression est restée sans variation pendant 3 heures.

On peut cependant leur reprocher, et ce reproche s'adresse également à Takahashi, Johansson et Von Seth, de ne pas s'être assurés de la présence réelle de cémentite. Ces trois études ont surtout pour but de chercher les compositions gazeuses en équilibre avec une austénite, de teneur en carbone définie, et ce n'est que par extrapolation ou en se basant sur quelques mesures particulières que les auteurs en déduisent l'équilibre en présence de cémentite. En particulier, Johansson et Von Seth admettent qu'il y a cémentite libre quand la teneur de l'échantillon en carbone atteint 1,6 o/o même pour des températures supérieures ou égales à 900°.

Quant à Becker, l'acier le plus riche en carbone sur lequel il a opéré, titrait 1,37 o/o. L'équilibre, en présence de cémentite, est réalisé au moyen de fonte blanche, titrant 3 o/o de carbone combiné, les autres éléments n'ayant pas été dosés. Il est donc à craindre que, par suite de la présence du graphite de la fonte, il ait mesuré dans ce cas uniquement l'équilibre correspondant à la réaction (1). Les points qu'il indique se placent d'ailleurs exactement sur la courbe représentative de cet équilibre, calculée par Lewis et Randall ⁽¹⁾ à partir des expériences de Boudouard ⁽²⁾ et de Rhead et Wheeler ⁽³⁾, montrant ainsi que cette hypothèse doit être exacte.

(1) *Thermodynamics*, New-York, 1923.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 24, 7 (1901), p. 5.

(3) *J. Chem. Soc.*, 97 (1910), 2 178.

2° Appareillage.

Afin d'éviter ces diverses causes d'erreur, j'ai employé un appareil maintenant les gaz en circulation continue et les ramenant constamment au contact des solides.

On peut alors être sûr d'avoir atteint l'équilibre, lorsque la composition de la phase gazeuse reste constante pendant un temps suffisamment long, à moins, naturellement, que l'on ne se trouve dans une zone de températures où les résistances passives deviennent suffisantes pour empêcher toute réaction. Cette possibilité de résistances passives est d'ailleurs facile à mettre en évidence, en essayant d'atteindre l'équilibre par variation dans les deux sens de la composition de la phase gazeuse.

En outre, après chaque série d'expériences, et indépendamment des analyses de la phase gazeuse permettant de supposer l'absence ou la présence de cémentite libre dans l'échantillon métallique, cet échantillon était examiné micrographiquement pour s'assurer d'une façon rigoureuse de la présence ou de l'absence de cette cémentite.

Pour réaliser la circulation des gaz, Chaudron ⁽¹⁾ avait employé le dispositif dû à Guichard ⁽²⁾, et consistant essentiellement en une chute de mercure produisant le mouvement des gaz à l'intérieur d'un circuit fermé, un certain nombre de dispositifs auxiliaires permettant d'éviter totalement la rentrée des gaz de l'atmosphère. Cet appareillage présentait, dans le cas qui m'intéressait, un certain nombre d'inconvénients.

Tout d'abord, le mercure doit être remonté automatiquement au haut de la chute, si l'on veut pouvoir assurer un fonctionnement de longue durée. Ce remontage automatique,

⁽¹⁾ *Ann. Chim.*, 46 (1921), 221.

⁽²⁾ *Ann. Chim.*, 1917.

dû à Verneuil, s'opère au moyen d'un léger vide, obtenu par une trompe à eau ou une pompe à palettes, et est sujet à se dérégler et à s'arrêter lorsque des poussières ou des impuretés quelconques viennent obstruer un des orifices calibrés de la trompe ou du remontage lui-même.

En outre, cette chute de mercure ne donne un débit appréciable de gaz que dans le cas des pressions réduites. Sous la

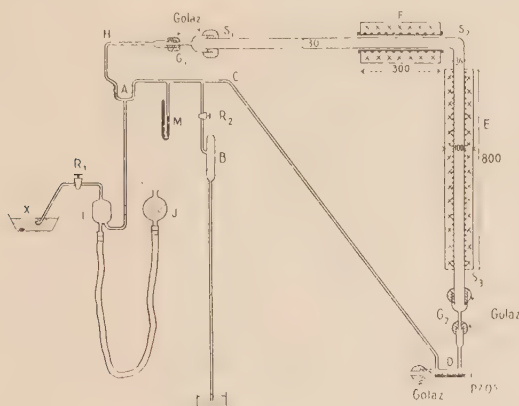


Fig. 8.

pression atmosphérique, le rendement en devient beaucoup moins satisfaisant. Or, si, dans le cas de Chaudron, où les réactions qu'il étudiait se produisaient sans changement de volume, la pression totale des gaz n'avait aucune influence sur l'équilibre, dans le cas que j'étudie, la pression totale doit être fixée si l'on veut que le système total ne soit que monovariant. Cette pression totale étant ainsi arbitrairement maintenue à une valeur fixe, il est logique d'opérer sous la pression atmosphérique.

Pour ces différentes raisons, j'ai préféré abandonner ce dispositif de circulation des gaz et employer un appareil conçu suivant un principe totalement différent et dérivant du thermosiphon.

L'appareil réalisé pour cette étude (fig. 8 et photo 22) consistait essentiellement en un tube de silice fondue, ayant 2 m. de long et 30 mm. de diamètre intérieur et coudé à angle droit au milieu de sa longueur, une des moitiés étant disposée horizontalement et l'autre verticalement, la branche horizontale S_1S_2 servant de tube laboratoire, tandis que la branche verticale S_2S_3 assurait la circulation gazeuse. A cet effet, cette branche était entourée extérieurement d'un fil de nichrome disposé en hélice au fond d'un filetage réalisé à la meule. Le courant électrique parcourant ce fil était réglé au moyen d'une résistance additionnelle de façon que la température du tube de silice ne dépassât pas 350° . Cette température était trop basse pour provoquer, en l'absence de tout catalyseur, une réaction quelconque au sein de la masse gazeuse parcourant le tube, et cependant suffisante, ainsi que nous le verrons plus loin, pour assurer la circulation des gaz.

Sur la branche horizontale S_1S_2 , était disposé un four électrique à résistance de nichrome, de 300 mm. de long et pouvant coulisser librement sur toute la longueur de cette branche horizontale.

Enfin le circuit parcouru par les gaz était complété par un tube en Pyrex entièrement soudé, et raccordé avec le tube de silice par l'intermédiaire de joints en mastic de Golaz.

Ce circuit comprenait, en outre, les dispositions accessoires suivantes :

a) En M, un manomètre à mercure, destiné à indiquer, d'une façon approchée, le degré de vide régnant dans l'appareil. Au cours des premiers essais, ce manomètre était remplacé par une jauge de Mac-Léod, que j'ai supprimée ultérieurement, après avoir noté que le degré de vide atteint au cours du remplissage de l'appareil, était nettement suffisant.

b) En B, un tube vertical, plongeant sur une cuve à mercure, et mesurant 1 m. de haut. Au début, ce tube, était

constitué uniquement par une tige cylindrique de 3 mm. de diamètre intérieur. Cette disposition avait l'avantage d'éviter l'emploi de tout robinet et par suite de toute possibilité de rentrée d'air, mais elle avait l'inconvénient de rendre le remplissage d'un aussi gros appareil assez délicat, en provoquant fréquemment des entraînements de mercure. Ultérieurement, j'ai pu constater que l'introduction d'un robinet dans cette branche ne présentait aucun inconvénient et, par suite, permettait de remplacer la simple tige primitive par le dispositif figuré simplifiant beaucoup le remplissage.

c) En D, un tube horizontal de 20 mm. de diamètre intérieur, contenant une nacelle remplie d'anhydride phosphorique, destiné à arrêter les traces d'humidité ayant pu échapper à la purification des gaz.

d) Enfin, en A, un dispositif permettant à la fois de mettre tout le circuit en communication par K avec une pompe à vide, de plus, d'interrompre la circulation gazeuse, en fermant le robinet R_1 et en élevant suffisamment l'ampoule J. et enfin de prélever des gaz à l'intérieur du circuit par le jeu combiné de cette même ampoule J et du robinet R_1 .

3^o Circulation des gaz.

La branche verticale S_2S_3 étant chauffée vers 350° , tout le restant de l'appareil étant maintenu à la température ambiante, soit environ 20° , si l'on suppose le circuit coupé par le joint de mercure en A, il est facile de se rendre compte qu'il doit exister, de part et d'autre de ce joint de mercure, une différence de pression ayant pour valeur :

$$\Delta = ha \left(\frac{1}{1 + \alpha\theta_1} - \frac{1}{1 + \alpha\theta_2} \right)$$

h étant la hauteur de la colonne chauffée, a le poids de l'unité de volume du gaz, θ_1 et θ_2 la température ambiante et la température de la branche chaude.

D'où en admettant que le gaz soit de l'oxyde de carbone.

$$\Delta = 80 \times 0,00125 \left(\frac{1}{1 + \frac{20}{273}} - \frac{1}{1 + \frac{350}{273}} \right) = 0 \text{ g. } 0475 \text{ par cm}^2.$$

ou sensiblement 0,5 mm. d'eau.

C'est ce que j'ai pu constater, tout au moins comme ordre de grandeur, au moyen d'un manomètre à eau incliné.

Cette différence de pression, extrêmement faible, permet cependant d'obtenir dans tout le circuit, une circulation des gaz assez rapide. Etant donnée la forme complexe de l'appareil, il serait illusoire de vouloir calculer la vitesse des gaz, d'autant plus que, dès que ces gaz circulent, la température à l'intérieur de la branche ascendante, ne reste plus constante mais s'étage entre la température ambiante à la partie inférieure et 350° à la partie supérieure.

Mais cette vitesse peut être mesurée avec une approximation suffisante, au moyen des dispositions suivantes :

a) En faisant une coupure au milieu de la branche CD et en reliant la partie droite de cette coupure à un flacon laveur dont les parois ont été humectées d'ammoniaque liquide, il est possible de mesurer, au moyen de tortillons de papier de tournesol rouge, disposés en divers points du circuit, le temps mis par l'air chargé d'ammoniaque pour parcourir tout le circuit.

Ce temps, légèrement variable, en fonction de la température du four F qui retarde plus ou moins le refroidissement des gaz chauds, fut toujours compris entre 3 et 5 minutes, et, le plus souvent, très voisin de 4 minutes.

b) En plaçant devant la partie gauche de la coupure la flamme d'un brûleur à gaz, on peut repérer d'une façon empirique, le souffle dû à la circulation gazeuse, souffle trop faible pour agir avec certitude sur aucun autre appareil de mesure. Ce souffle correspondait approximativement à un débit gazeux de 10 litres à l'heure. Le volume total de l'appareil étant approximativement de 1 l. 500. ces deux modes

de mesure du débit donnent des résultats suffisamment concordants pour que l'on puisse admettre que les gaz parcourent tout l'appareil en 5 à 7 minutes environ, c'est-à-dire avec une vitesse suffisante pour assurer l'homogénéisation de la phase gazeuse et un contact renouvelé avec les solides.

4° Mesure de la température de l'échantillon.

Étant donnée la difficulté qu'il y aurait eu à placer un couple thermo-électrique à l'intérieur de la branche horizontale du tube de silice, couple qu'il aurait d'ailleurs fallu protéger par une canne contre l'action de l'oxyde de carbone je me suis contenté de placer ce couple à l'extérieur du tube de silice, en le maintenant à son contact par quelques spires de cordon d'amiante. Ainsi disposé, ce couple donne à moins de 5° près, en régime stationnaire, la température d'un échantillon de métal disposé à l'intérieur du tube de silice, ainsi d'ailleurs que j'ai pu m'en rendre compte par une expérience à blanc.

De plus, le four électrique ayant 300 mm. de longueur, et la plus grande dimension des échantillons chauffés ne dépassant jamais 50 mm., ces échantillons étaient chauffés à température uniforme sur toute leur longueur, l'exploration du tube de silice au moyen d'un couple ne montrant pas de différence de température appréciable sur cette longueur.

Enfin, ici encore, comme dans le cas des cémentations au cyanure, la constance du réseau d'alimentation était suffisante pour que des réglages très simples, à la main, permettent de conserver, pendant un temps très long, une température constante à l'intérieur du four, à 10° près.

5° Marche d'une expérience.

L'échantillon de métal ayant été mis en place à l'extrémité droite du tube de silice, et le four poussé tout à fait à gau-

che, le circuit est relié en K avec une trompe à vapeur de mercure montée en série sur une pompe à palettes. Un vide de l'ordre du millimètre de mercure ayant été atteint, les fours sont mis en chauffage, le four E étant à sa température de régime, tandis que le four F est maintenu vers 500° . Le four F est alors déplacé lentement vers la droite et amené à sa position définitive, ceci afin d'éliminer les gaz adsorbés par la surface du tube de silice. Le vide pouvait alors être facilement poussé et atteindre le $1/10^{\circ}$ de millimètre de mercure, et le plus souvent un degré beaucoup plus élevé.

Par élévation de l'ampoule I, la communication de la trompe avec le circuit était coupée et, par l'arrivée du mercure en A, le circuit gazeux interrompu.

Les gaz devant entrer en réaction étaient alors introduits par la partie inférieure de B. Ils étaient préparés de la façon suivante;

1^o CO : action de l'acide formique pur sur l'acide sulfurique concentré à 100° . Purification par le pyrogallate de potasse, l'acide sulfurique concentré et l'anhydride phosphorique.

2^o CO² : chauffage du bicarbonate de soude pur. Dessiccation par SO⁴H² et P²O⁵.

Par abaissement de l'ampoule J, la circulation des gaz est alors permise. Au bout d'un quart d'heure environ, temps reconnu nécessaire pour permettre l'homogénéisation de la phase gazeuse, mais pendant lequel aucune réaction appréciable ne peut prendre place à l'intérieur du four F par suite de la trop basse température, un prélèvement des gaz pour analyse est opéré.

Ces analyses ont été effectuées, en principe, à la burette simple sur la cuve à mercure, avec contrôle fréquent des résultats par l'emploi de la burette de Bunte. Le gaz carbonique était dosé par la potasse, l'absence d'oxygène, indice de rentrée d'air, contrôlée par l'acide pyrogallique et l'oxyde de carbone dosé par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Le prélèvement étant de 50 cm³, et les lectures des volumes gazeux étant faites facilement à 0 cm³ 1 près, la précision des mesures est supérieure à 0,5 o/o chiffre difficilement atteint dans le cas des mesures physiques de composition, mesures d'interprétation parfois discutables. Enfin, une fois l'équilibre atteint, l'analyse pouvait être, sans difficulté, recommencée en double sur une plus forte quantité de gaz.

Afin, d'ailleurs, de pouvoir effectuer quelques prélèvements avant que l'équilibre soit atteint, sans que la pression gazeuse en soit modifiée, il faut que le volume total de l'appareil soit assez grand. Ici, le volume total était très voisin de 1 l. 500.

Ainsi, un prélèvement de 44 cm³ produisait une baisse de pression de 22 mm., la pression atmosphérique étant 743 mm.

D'où :

$$V = \frac{743 \times 44}{22} = 1486 \text{ cm}^3.$$

Notons à ce propos que toutes les expériences réalisées ont été conduites sous la pression atmosphérique, tandis qu'en toute rigueur, il aurait fallu opérer sous pression réellement constante. Cependant, une variation de 30 mm. de mercure n'agit que d'une façon inappréciable sur l'équilibre.

La composition de la phase gazeuse de départ ayant été vérifiée, la température du four F est rapidement élevée, ce qui présente l'avantage de compenser le léger vide causé par l'analyse de départ et même de rendre la pression intérieure de l'appareil légèrement supérieure à la pression atmosphérique, d'où impossibilité de rentrée d'air.

Lorsque l'équilibre est atteint, ce qui demande un temps variable avec la température, mais compris entre 5 et 100 heures pour les températures supérieures à 800°, le four F est repoussé à l'extrémité gauche de l'appareil, la circulation

gazeuse interrompue, et la portion du tube de silice contenant l'échantillon refroidie au moyen d'un violent courant d'air afin d'empêcher le plus possible les réactions de se continuer entre le gaz et le métal, au cours du refroidissement.

Le tube laboratoire était ensuite ouvert et l'échantillon métallique extrait et examiné micrographiquement.

6° Résultats.

Afin de rendre meilleur le contact entre les gaz et les solides, j'ai employé, dans mon appareil, le fer sous forme de fil de 6/10^e de millimètre de diamètre. Cette disposition avait de plus, l'avantage de fournir une surface de réaction assez grande, malgré le faible poids de matière mis en jeu (1 à 4 g. suivant les expériences), et permettait au solide d'occuper toute la section du tube laboratoire.

Ce fer provenait de deux origines différentes :

1° Acier extra-doux ayant pour composition :

C = 0,09, Si = 0,02, Mn = 0,25, S et P = 0,02.

2° Corde à piano :

C = 0,85, Si = 0,15, Mn = 0,45, S = 0,01, P = 0,02.

Le premier métal nécessitait, pour sa carburisation complète jusqu'à mise en liberté de la cémentite, la décomposition d'une fraction plus importante d'oxyde de carbone, mais sa très basse teneur en silicium rendait plus sûre la stabilité de cette cémentite. Aussi, ai-je employé, suivant les cas, l'un ou l'autre de ces échantillons. La quantité de métal mise en œuvre était calculée en fonction du volume probable d'oxyde de carbone décomposé, de façon à atteindre une teneur en carbone dans l'acier, supérieure à 2 0/0, ce qui donnait toute probabilité pour se trouver en présence de cémentite libre, cette présence étant contrôlée, avons-nous dit, par micrographie, à la fin de l'expérience. Une expérience n'était

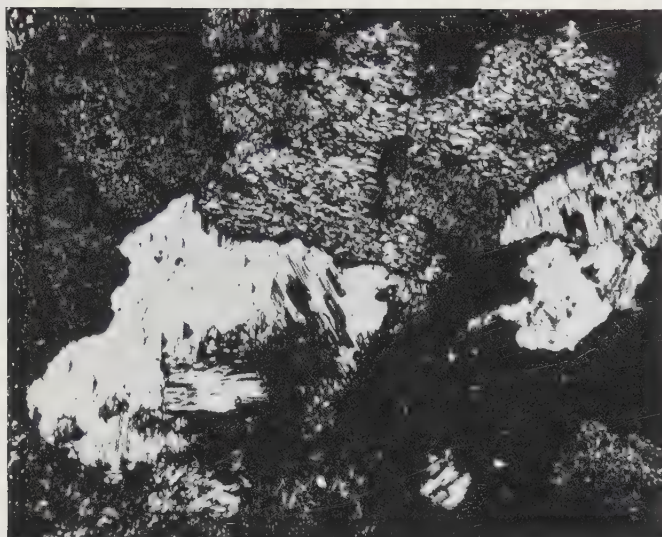


Photo 1. — Bismuth fondu. $G = 200$. Attaque au picrate de sodium.



Photo 2. — Élément de canne pyrométrique carburisée.
 $G = 10$. Sans attaque.

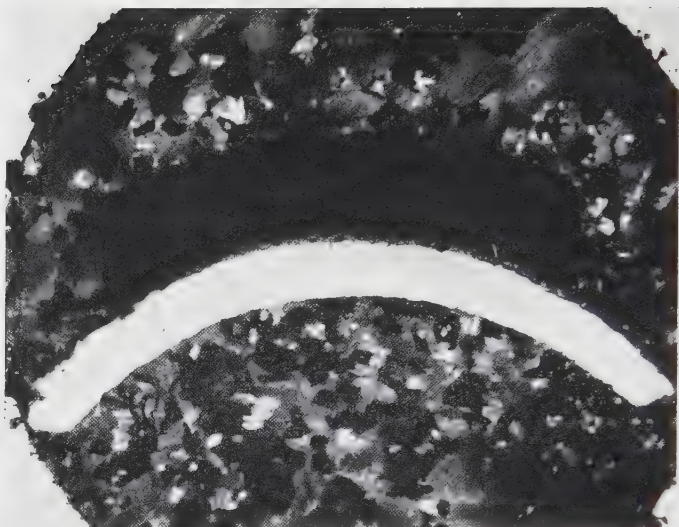


Photo 3. — Élément de canne pyrométrique carburisée.
G = 10. Attaque picrate de sodium.

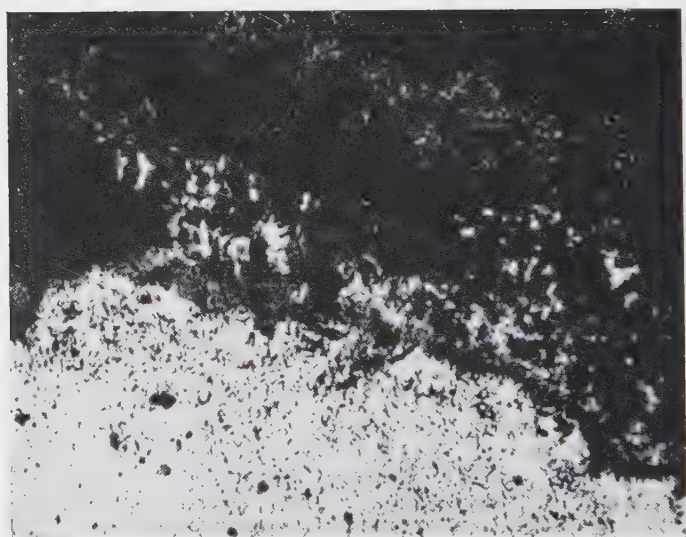


Photo 4. — Couche de transition provenant de la canne pyrométrique
carburisée, G = 200. Attaque au picrate de sodium.

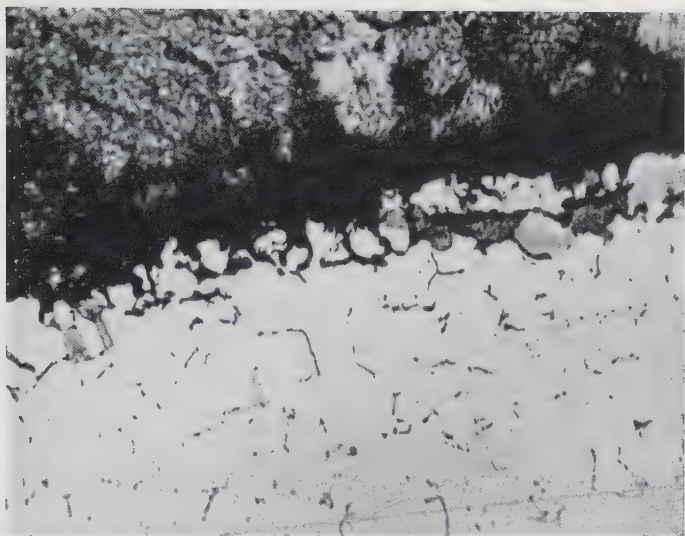


Photo 5. — Acier extra-doux au carbone. Recuit. Carburisé 25 heures.
G = 200 ; attaque au picrate de sodium.

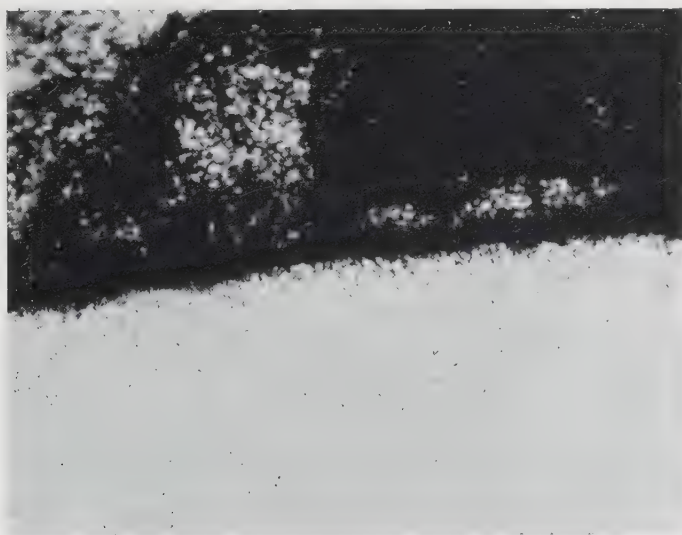


Photo 6. — Acier mi-dur. Recuit. Carburisé 25 heures.
G = 200. Attaque au picrate de sodium.

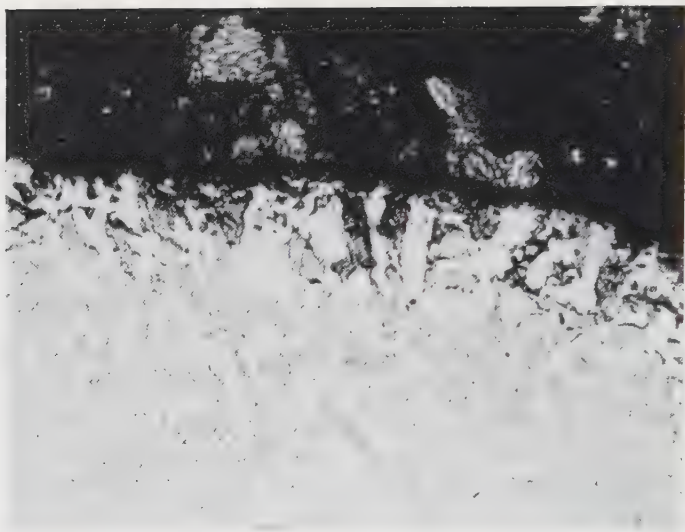


Photo 7. — Acier mi-dur. Recuit. Perlite grossière, carburisé 25 heures.
G = 200. Attaque picrate de sodium.

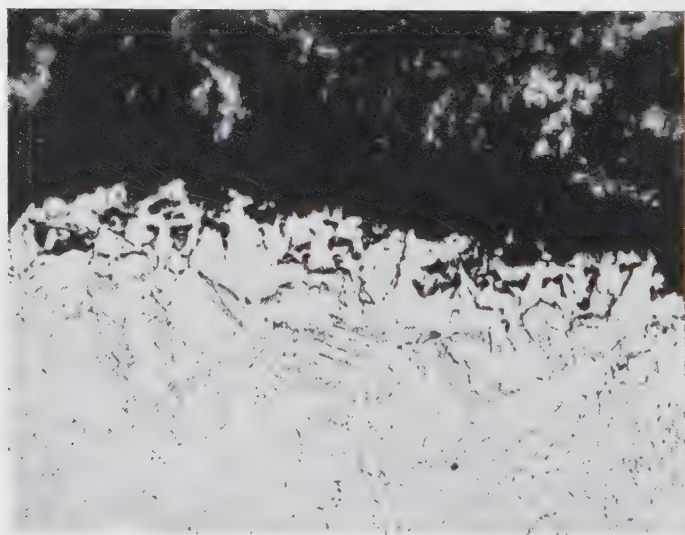


Photo 8. — Acier doux à 2/00 Ni. Recuit. Carburisé 25 heures.
G = 200. Attaque picrate de sodium.

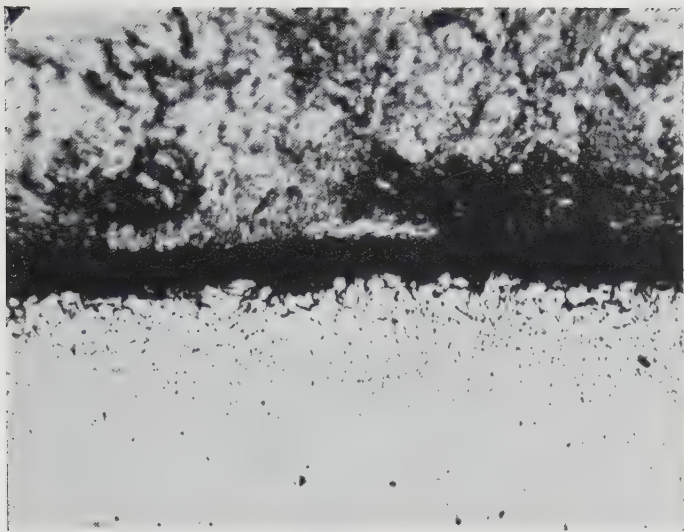


Photo 9. — Acier doux à 2,7 o/o Ni 0,65 o/o Cr. Recuit.
Carburisé 25 heures. $G = 200$. Attaque picrate du sodium.

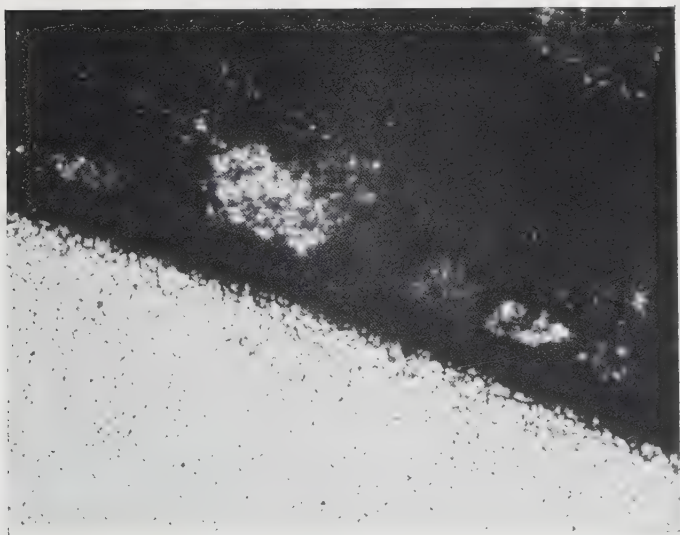


Photo 10. — Acier mi-dur. Trempé, Revenu à 650°. Carburisé 25 heures.
 $G = 200$. Attaque picrate de sodium.

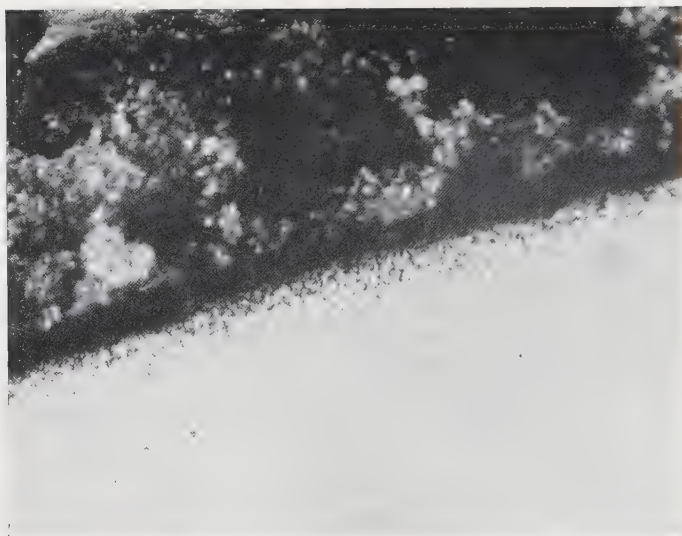


Photo 11. — Acier à 2,7 o/o Ni 0,65 o/o Cr. Trempé. Revenu à 650°. Carbursé 25 heures. Attaque picrate de sodium.

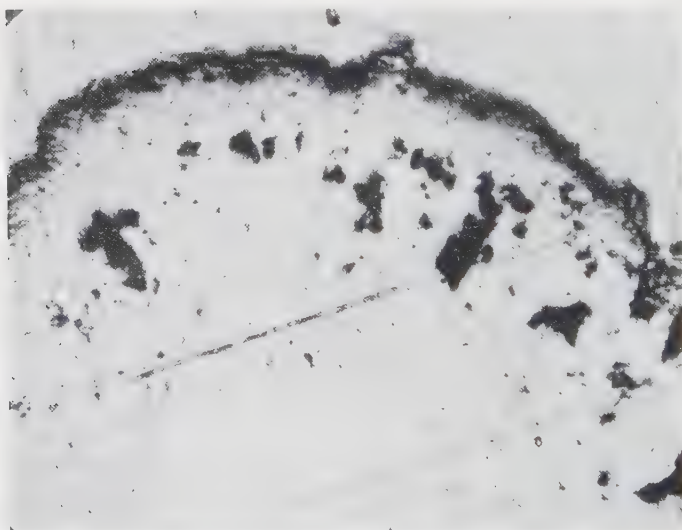


Photo 12. — Acier extra-doux. C = 0,09. Carbursé 24 heures à 850°. G = 200. Sans attaque.

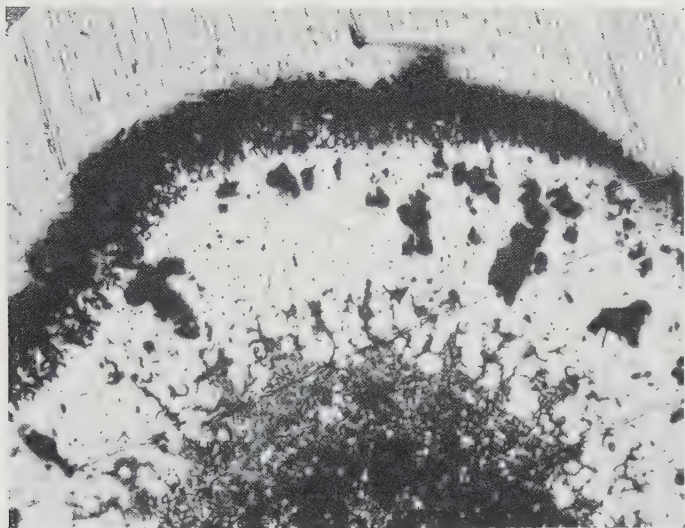


Photo 13. — Même échantillon et même emplacement.
G = 200. Attaque acide picrique.

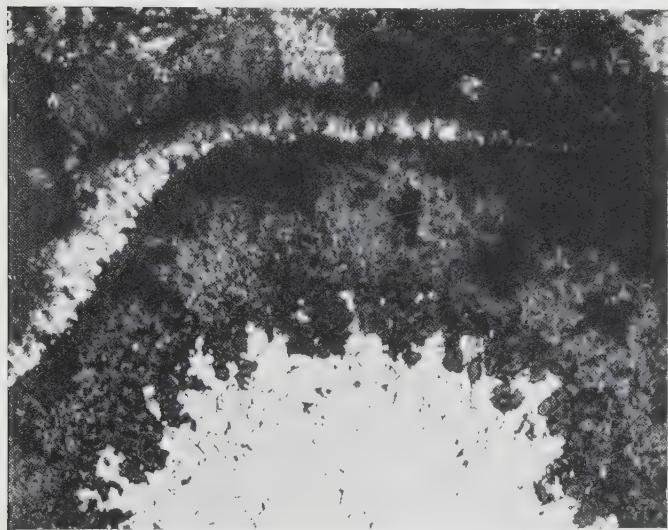


Photo 14. — Même échantillon et même emplacement.
G = 200. Attaque picrate de sodium.

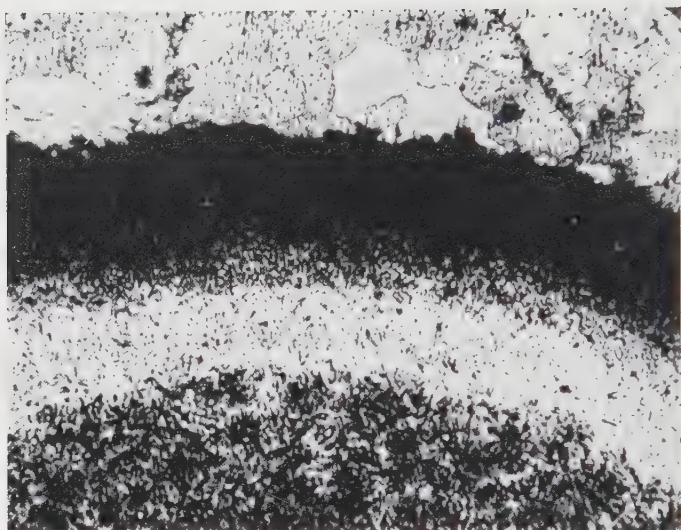


Photo 15. — Acier doux cimenté dans un ciment à teneur variable en NaCN.
G = 200. Attaque picrique.

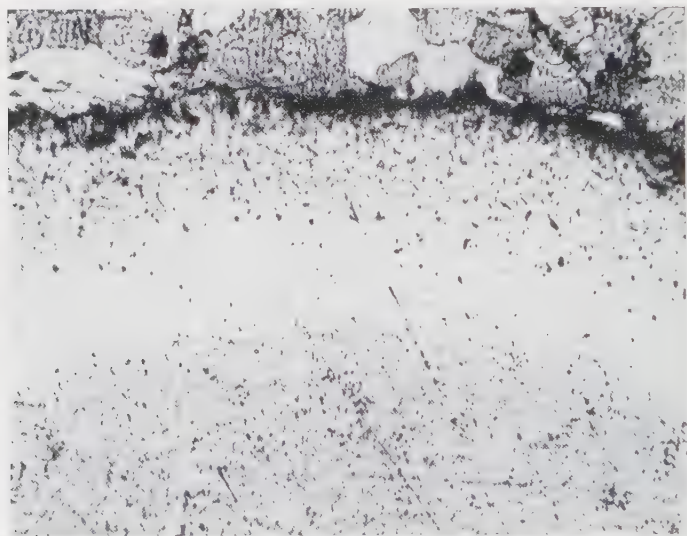


Photo 16. — Même échantillon. Même emplacement.
G = 200. Attaque picrate de sodium.



Photo 17. — Fil de clavecin carburisé dans CH_4 15 heures à 950° .
 $G = 200$. Sans attaque.

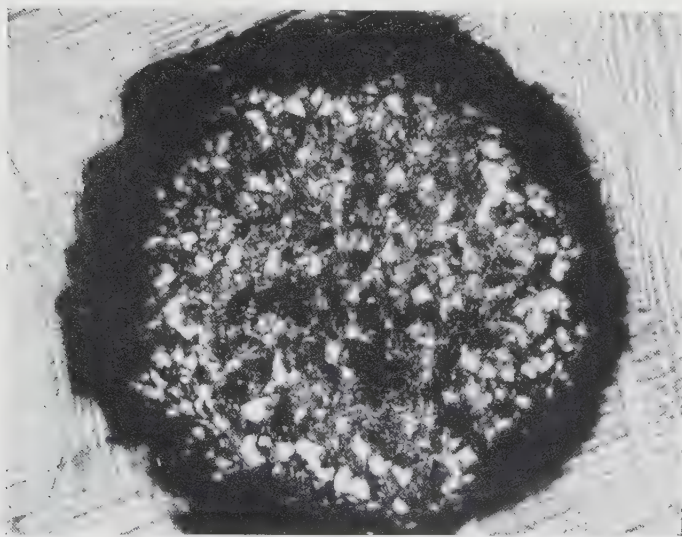


Photo 18. — Même échantillon, $G = 200$. Attaque acide picrique.

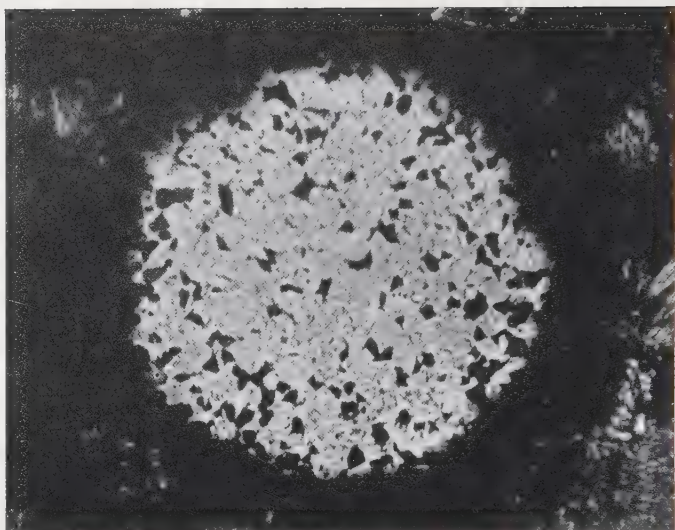


Photo 19. — Même échantillon. $G = 200$. Attaque picrate alcalin.

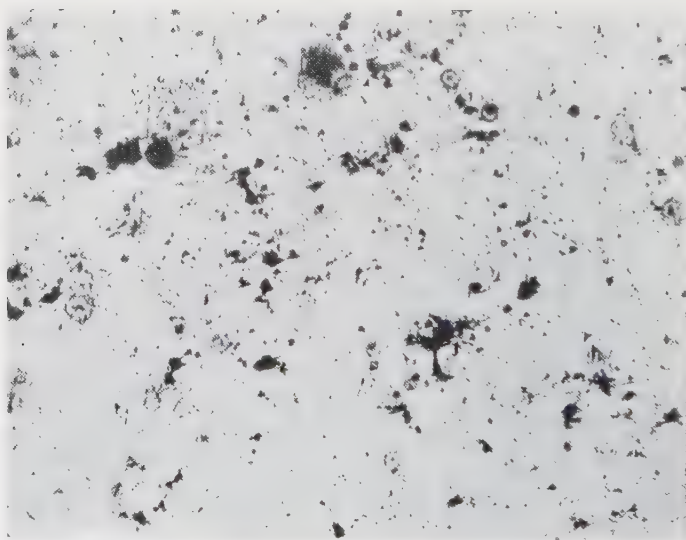


Photo 20. — Globule de fonte. $G = 200$. Sans attaque.

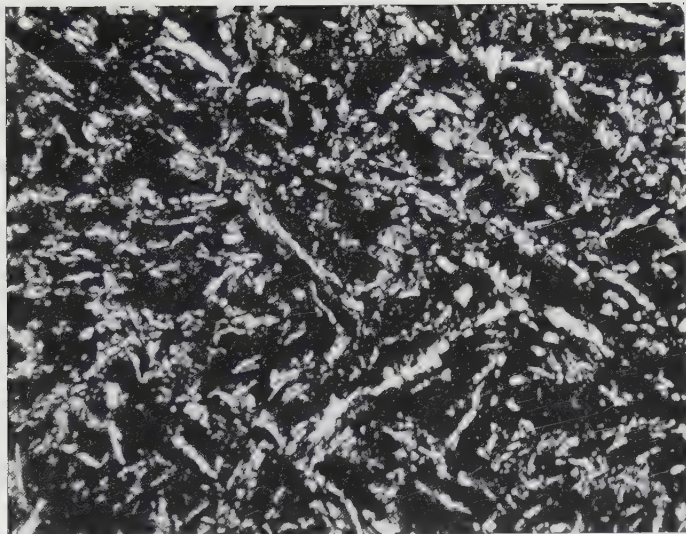


Photo 21. — Même échantillon. $G = 200$. Attaque acide picrique.

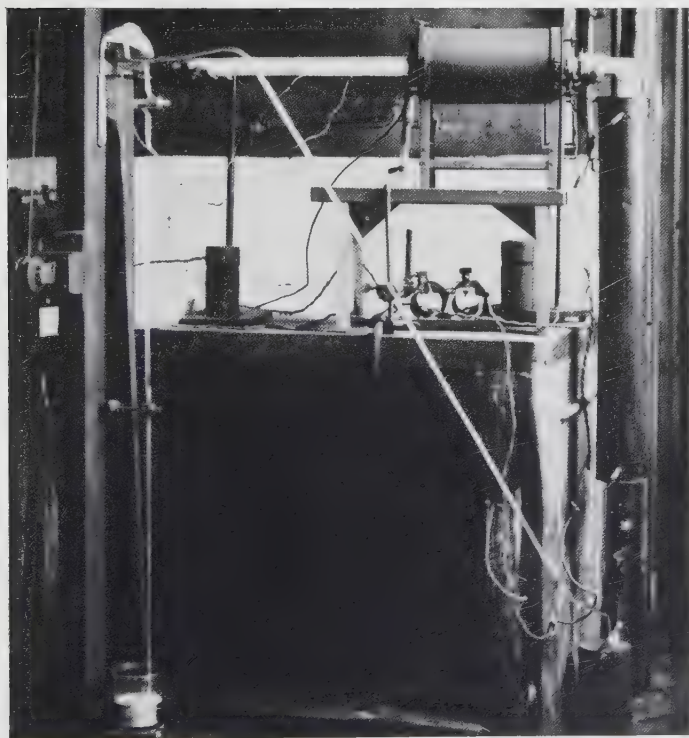


Photo 22.



Photo 23. — Acier extra-doux. Traité 100 heures à 820° .
G = 300. Attaque acide picrique.

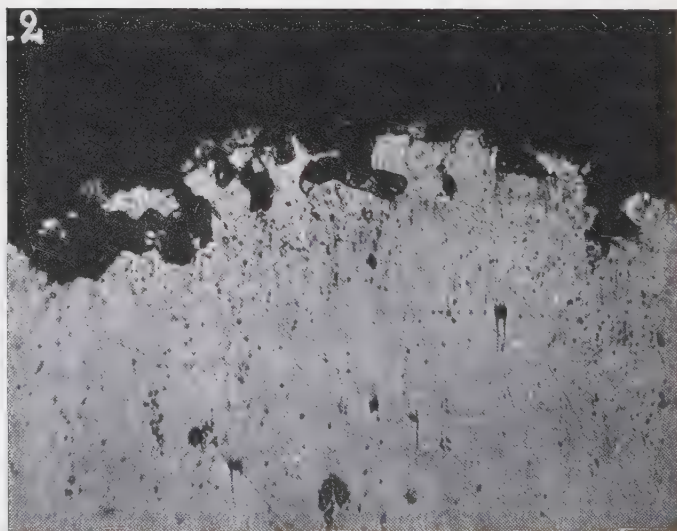


Photo 24. — Même échantillon. Même emplacement.
G = 300. Attaque picrate de sodium.

considérée comme valable que lorsque le fil présentait à sa surface extérieure des traces nettes de cémentite, ainsi que le montre les micrographies ci-après (photos 23 et 24).

Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre, sont fonction de la température. A titre d'exemple, voici les compositions des phases gazeuses en fonction du temps pour deux expériences conduites à des températures différentes :

	CO ² o/o		CO ² o/o
$\theta = 920^{\circ}$	0 h. 0	$\theta = 790^{\circ}$	0 h. 0
	2 h. 1		25 h. 4,8
	6 h. 2,6		80 h. 6
	9 h. 2,7		100 h. 6,5
	33 h. 2,4		118 h. 6,8

Dans ce dernier cas, $\theta = 790^{\circ}$, l'équilibre n'était vraisemblablement pas atteint au bout de 120 heures et la vitesse de réaction devenait beaucoup trop faible pour espérer atteindre cet équilibre avec certitude. D'ailleurs, en opérant en sens inverse, c'est-à-dire par décarburation, après 100 heures, la teneur en CO², partie de 15 o/o était encore de 12 o/o environ.

Ce contrôle de l'équilibre en sens inverse, indispensable si l'on veut être sûr d'éliminer l'influence des résistances passives, a été réalisé, pour la plupart des mesures effectuées soit au cours d'une expérience en remontant la température après établissement d'un équilibre, soit au cours d'expériences spéciales, en partant, comme échantillon métallique, d'un échantillon préparé précédemment, et, comme phase gazeuse, d'un mélange légèrement plus riche en gaz carbone que celui qui avait été déterminé précédemment.

C'est ce contrôle qui m'a permis de considérer comme impossible à atteindre les équilibres correspondant à des températures inférieures à 800° , certaines mesures portant sur près de 500 heures montrant que l'équilibre n'était pas encore atteint.

Au-dessus de 800° , les résultats obtenus sont résumés dans le tableau et dans la courbe ci-après (fig. 9).

Sur ce tableau ne figurent que les chiffres correspondant à l'équilibre fer-cémentite. J'ai éliminé tous les chiffres pour

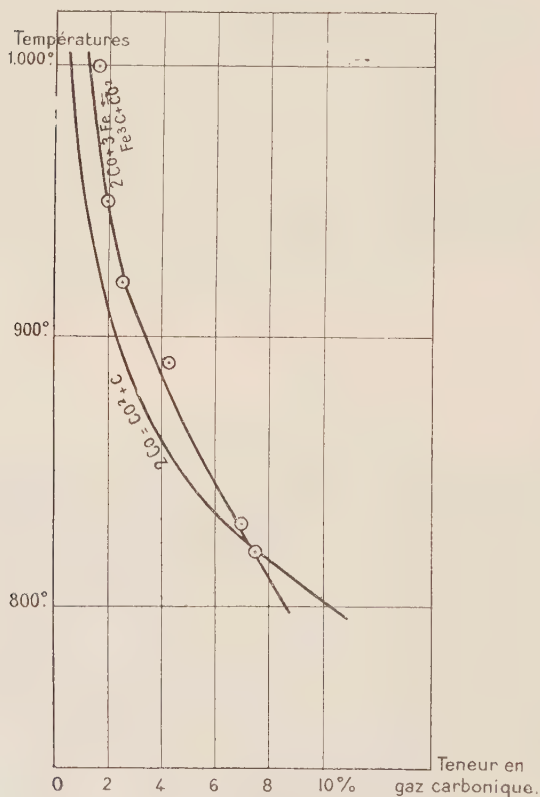


Fig. 9.

lesquels, par contrôle micrographique, la cémentite n'était pas réellement présente, soit que la teneur en carbone du métal ait été insuffisante, soit que, par suite d'un trop long chauffage, la cémentite se soit décomposée en fer et graphite,

et qu'ainsi l'équilibre ait été un équilibre dû à la présence du graphite libre.

Citons, par exemple, les expériences menées par décarbu-

Température	Durée d'action	Volume de gaz humide	Volume après action de KOH	Volume de CO ²	Pourcentage de CO ²	Observation
1.000°	24 h.	53,8	53	0,8	1,5	Expériences réalisées par carburisation
	48 h.	46,6	45,8	0,8	1,7	
	72 h.	47,3	46,6	0,7	1,5	
920°	6 h.	42,7	41,6	1,1	2,6	
	9 h.	32,8	31,9	0,9	2,7	
	33 h.	41,4	40,4	1	2,4	
890°	15 h.	44,1	42,2	1,9	4,3	
	23 h.	35,8	34,3	1,5	4,2	
820°	100 h.	39,9	36,9	3,0	7,5	
1.000°	23 h.	44,3	43,6	0,7	1,6	Expériences réalisées par décarburation
950°	7 h.	43,6	42,7	0,9	2,1	
	24 h.	45,8	44,9	0,9	2,0	
920°	7 h.	44,4	43,2	1,2	2,7	
890°	48 h.	41,7	39,9	1,8	4,3	
	96 h.	35,8	34,2	1,6	4,5	
830°	50 h.	41,7	38,8	2,9	7,0	

ration à 950°, pour lesquelles la teneur de 2,1 o/o déjà atteinte après 7 heures s'est maintenue constante jusqu'à 30 heures moment auquel de la cémentite était nettement visible, tandis que dans une autre série, la teneur s'est abaissée à 1 et

1,2 o/o au bout de 100 heures, aucune cémentite n'étant plus visible et le fil étant recouvert d'une très légère couche de carbone. Cette teneur de 1 o/o environ à 950° coïncide d'ailleurs très sensiblement avec la courbe de décomposition de l'oxyde de carbone de Lewis et Randall.

Cette dernière courbe montre en outre que les deux équilibres :



et :



sont représentés par des courbes très voisines, mais qu'il semble bien, contrairement aux résultats obtenus par Schenck, par Becker et par Bramley et Lord, que la courbe de l'équation (2) soit légèrement décalée par rapport à la courbe de l'équation (1) du côté des teneurs croissantes en gaz carbonique, tout au moins pour les températures supérieures à 820°.

CINQUIÈME PARTIE

CARBURES DE CHROME ET DE MANGANÈSE

1^o Carbures de chrome.

En appliquant au chrome le procédé de carburisation par les cyanures, indiqué dans le cas du fer, on pouvait espérer arriver à préparer le ou les carbures de chrome signalés par les divers auteurs. Malheureusement, l'échec de cette tentative fut à peu près complet.

J'ai d'abord traité par le cyanure de sodium fondu du chrome pur pulvérisé à la température de 650°, température optima pour la conservation des bains de cémentation à l'air et à laquelle le cyanure a déjà une action carburante extrêmement marquée.

Après 100 heures de traitement, le produit repris par l'eau, lavé et séché avec les précautions ordinaires, se présentait sous forme d'un mélange comprenant des grains denses, à peu près semblables au chrome de départ, et une poudre impalpable, beaucoup plus magnétique que les grains précédents.

Par tamisage et triage magnétique, j'ai pu séparer ce produit en deux portions, l'une comprenant les grains de chrome, l'autre, la poudre impalpable où une analyse rapide n'a montré que la présence de très faible quantité de chrome, tandis que la portion contenant les grains de chrome ne titrait que 3 o/o de fer (chrome de départ = fer 1,5 o/o).

Dans la première portion : chrome carburisé, je n'ai trouvé,

par dosage par combustion dans l'oxygène, qu'une très faible quantité de carbone : 0,68 o/o.

Mais cette très faible quantité pouvait provenir du fait que la combustion du chrome dans l'oxygène se produisait très mal et qu'une partie du carbone avait ainsi échappé au dosage.

J'ai donc repris ce dosage par la méthode de Corleiss, c'est-à-dire en dissolvant le corps dans le mélange sulfochromique et en pesant le gaz carbonique produit. Ici la combustion est certainement complète et tout le carbone présent doit être dosé.

Les résultats ont été du même ordre et la teneur en carbone fut toujours de l'ordre de 0,7 o/o. Cette même méthode d'analyse appliquée au chrome de départ nous a donné 0,4 o/o.

Cette faible carburisation pouvait provenir du fait que les grains de chrome se recouvrent rapidement d'une couche de carbure de chrome, stable, empêchant toute action ultérieure du cyanure. C'est ce qui semble avoir lieu, en effet, car la même expérience reprise sur du chrome soigneusement pulvérisé et tamisé (tamis 40), c'est-à-dire portant sur des grains beaucoup plus fins que la première, a donné avec le même mode opératoire que dans le premier cas, une teneur en carbone de 0,8 o/o.

Il est d'ailleurs à noter que cette différence est trop faible pour pouvoir admettre absolument cette façon de voir et qu'il faudrait soit poursuivre la carburisation pendant des temps beaucoup plus longs que ceux que nous avons mis en œuvre (200 heures au maximum), soit réduire le chrome en poudre beaucoup plus fine. Ces deux façons d'opérer sont malheureusement très difficiles, la première, par suite de la trop grande décomposition à l'air des bains de cyanure, la deuxième par suite de la séparation ultérieure trop difficile de la poudre de chrome et des cyanures d'une part, ou des impuretés ferreuses provenant du creuset, d'autre part.

2^o Carbures de manganèse.

Ce procédé de carburisation par les cyanures ne peut s'appliquer au manganèse, car le carbure de manganèse est beaucoup trop facile à attaquer par l'eau pour permettre l'élimination facile des cyanures, et tous nos essais dans ce sens se sont heurtés à cette difficulté : poudre métallique rapidement oxydée par l'eau au cours des lavages et désagrégée avec production d'un dégagement gazeux.

J'ai alors tenté de carburer du manganèse à haute température (950°-975°) dans du méthane, en reprenant le dispositif indiqué pour la cémentation du fer. Au bout de 24 heures, le manganèse pulvérulent s'était pris en masse, cassant la nacelle qui le contenait et la canne du couple qui plongeait par son extrémité dans la masse métallique. Ce phénomène fut absolument général et se reproduisit à chaque essai au bout d'un temps variable avec la température. Mais si l'on reprend ce produit et qu'après pulvérisation on recommence le traitement par le méthane, ce phénomène ne se reproduit plus et l'opération se continue régulièrement.

Au cours de cette opération, le méthane se décompose d'ailleurs et produit un dépôt de carbone dans l'ensemble des parties chauffées de l'appareil, ce qui produit une assez forte proportion de carbone libre dans l'échantillon étudié.

Cette quantité de carbone est très variable, d'une expérience à l'autre, ainsi d'ailleurs que la quantité de carbone combiné qui semble cependant croître en fonction du temps.

Ainsi, au cours d'une expérience, nous avons trouvé les chiffres suivants ; après 24 heures de chauffage à 950°-975°.

C total = 7,5 o/o C libre = 3,55 o/o.

D'où C combiné environ 4 o/o.

Après 48 heures la teneur en carbone combiné atteint environ 5 o/o, ce chiffre étant très imprécis et variant d'un

point à l'autre de l'échantillon. En outre, étant donnée la forte proportion de carbone libre, on ne connaît le poids du métal analysé que par différence, ce qui augmente l'imprécision des analyses, qui ne sont d'ailleurs exactes qu'à condition d'admettre que tous les produits de décomposition du méthane sont à l'état de carbone insoluble dans l'acide nitrique.

Quoi qu'il en soit, il semble bien que le méthane soit susceptible, aux températures moyennes, de carburer le manganèse, sans que ce procédé ait pu nous donner un moyen d'étudier les carbures formés.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, j'ai repris l'étude de la cémentite et de ses principales propriétés, par voie purement chimique et en opérant par synthèse.

Il m'est apparu que cette méthode, proposée par Charpy, est la seule permettant d'atteindre un composé défini à l'état libre et d'en déterminer ainsi les caractéristiques avec le maximum de précision. En opérant, en effet, par voie d'analyse, c'est-à-dire en isolant, d'un composé métallurgique industriel le composé défini cherché, on risque le plus souvent d'isoler avec lui un certain nombre d'impuretés qui en troublent l'étude. Plus imprécise encore est la méthode consistant à déduire, des propriétés d'un produit industriel, celles d'un composé défini, contenu dans ce produit.

J'ai pu ainsi tout d'abord, préciser les caractéristiques principales de la préparation synthétique de la cémentite, les conditions dans lesquelles ce composé peut se former et les précautions à prendre pour en éviter la décomposition ultérieure.

Au cours de cette préparation, certaines expériences m'ont permis d'en concevoir le mécanisme et d'en déduire certaines conséquences au sujet tant de la cémentation que de la carburisation du fer.

J'ai ensuite étudié quelques propriétés de la cémentite, en particulier son instabilité aux températures élevées et j'ai pu montrer qu'il ne s'agit pas d'un phénomène se produisant à une température déterminée mais bien de la décomposition d'un composé labile à basse température, décompo-

sition retardée par des résistances passives et où, par suite, le facteur temps joue un rôle considérable.

Enfin, j'ai profité de ces recherches pour compléter, dans la mesure du possible, le diagramme fer, carbone, oxygène par le tracé, entre 800° et $1\ 000^{\circ}$, de la courbe représentative de l'équilibre fer, carbure de fer, oxyde de carbone, gaz carbonique, équilibre difficile à atteindre par suite de la solubilité du carbure de fer dans le fer et de l'instabilité chimique de la cémentite formée.

Cette courbe serait très voisine de la courbe représentative de l'équilibre carbone, oxyde de carbone, gaz carbonique, mais légèrement décalée, par rapport à cette dernière, du côté des teneurs croissantes en gaz carbonique pour les températures supérieures à 820° .

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Introduction	I
------------------------	---

DEUXIÈME PARTIE

Préparation de la cémentite.	8
---	---

Chapitre premier. — CYANURES

1^o *Préparation de la cémentite pure*

a) Préparation proprement dite.	10
b) Contrôle de l'opération	14
c) Résultats.	15
d) Aspect de la cémentite	16
e) Vitesse de carburisation	17

2^o *Mécanisme de la carburisation*

a) Carburisation à l'abri de l'air	18
b) Action du courant électrique	22
c) Action du cyanure de sodium sur les pièces mas- sives	25
d) Carburisation de la fonte grise.	31
e) Carburisation à haute température	32

Chapitre II. — CÉMENTS GAZEUX

1 ^o <i>Gaz d'éclairage.</i>	36
2 ^o <i>Méthane.</i>	38
3 ^o <i>Oxyde de carbone.</i>	38

TROISIÈME PARTIE

Propriétés physiques et chimiques de la cémentite.

1 ^o <i>Densité</i>	40
2 ^o <i>Stabilité</i>	42
3 ^o <i>Points de transformation</i>	45
4 ^o <i>Dureté</i>	49

QUATRIÈME PARTIE

Equilibre Fer, Cémentite. Oxygène.

1 ^o <i>Recherches antérieures</i>	50
2 ^o <i>Appareillage</i>	56
3 ^o <i>Circulation des gaz</i>	59
4 ^o <i>Mesure de la température</i>	61
5 ^o <i>Marche d'une expérience</i>	61
6 ^o <i>Résultats</i>	64

CINQUIÈME PARTIE

Carbures de Chrome et de Manganèse.

1 ^o <i>Carbures de chrome</i>	69
2 ^o <i>Carbures de manganèse</i>	71
Conclusions	73

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des températures élevées.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 Juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

S. CHARLÉTY.

